

КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Я.А. ВЕРЕЩАГИНА

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, ЭЛЕКТРО- И МАГНИТО-
ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Учебное пособие

**КАЗАНЬ
2016**

УДК 544:541.67
ББК 22.33 22.343 24.2 24.237 24.5

Рекомендовано к изданию
Учебно-методической комиссией
Химического института им. А.М. Бутлерова
Протокол № 4 от 21 октября 2016 г.

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор **В.В. Горбачук**;
доктор химических наук, профессор **Ю.Г. Галяметдинов**

Верещагина Я. А. Электрические, электро- и магнитооптические методы исследования: учебное пособие [Электронный ресурс] / Я.А. Верещагина. – Казань: Казан. ун-т, 2016. - 86 с.

Рассмотрены основы методов изучения поляризуемости и магнитной оптической активности веществ, основные представления о полярности и поляризуемости химических соединений, о конформационных характеристиках молекул, принципы конформационного анализа органических и элементоорганических соединений, возможности и перспективы использования методов определения дипольных моментов.

Пособие соответствует курсу лекций дисциплины «Электрические, электро- и магнитооптические методы исследования» направления подготовки магистров по специальности «Химия» (профиль подготовки: Физико-химические методы исследования в химии) и предназначено для студентов Химического института им. А.М. Бутлерова.

УДК 544:541.67
ББК 22.33 22.343 24.2 24.237 24.5

© Верещагина Я.А., 2016
© Казанский университет, 2016

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
Глава 1. Теоретические основы электрических и оптических методов исследования	9
1.1. Электрический дипольный момент молекулы	10
1.2. Энергия молекулы во внешнем электрическом поле. Поляризация молекул	12
1.3. Ориентационная поляризуемость молекул	13
1.4. Диэлектрик в электрическом поле	14
Глава 2. Методы определения электрических дипольных моментов молекул	16
2.1. Определение дипольного момента в парообразной фазе (первый метод Дебая)	17
2.2. Определение дипольного момента в разбавленных растворах (второй метод Дебая)	19
2.3. Метод молекулярных пучков	21
2.4. Метод электрического резонанса	22
Глава 3. Методы изучения поляризуемости и магнитной оптической активности	24
3.1. Эффект Керра	25
3.2. Эффект Коттона-Мутона	27
3.3. Эффект Фарадея	28
3.4. Круговой дихроизм	30
3.5. Релеевское рассеяние света	31
Глава 4. Конформационный анализ органических и элементоорганических соединений	33
4.1. Конформационная номенклатура	34
4.2. Описание конформационно-подвижных систем	36
4.2.1. Кривая потенциальной энергии	36
4.2.2. Внутреннее вращение и термодинамические функции	37
4.2.3. Поворотн-изомерное приближение	39
4.2.4. Конформационные переходы	41
4.3. Конформационные силы	42
4.3.1. Торсионные барьеры	42

4.3.2 Универсальные внутримолекулярные взаимодействия в конформационном анализе	43
4.4. Конформационные эффекты	45
4.5. Влияние внешних условий на конформации молекул	47
4.5.1. Сольвент-эффект	47
4.5.2. Влияние давления	48
4.6. Конформационный анализ и реакционная способность химических веществ	48
Глава 5. Применение и перспективы развития электрических, электро- и магнитооптических методов исследования	51
5.1. Проявление внутримолекулярных электронных и конформационных эффектов в электрических свойствах молекул	51
5.1.1. Координационные взаимодействия	52
5.1.2. Трансаннулярные взаимодействия	54
5.1.3. Дипольная индукция	58
5.1.4. α -Эффект	60
5.1.5. Сопряжение и его влияние на электрические свойства молекул	60
5.1.6. Проявление конформационных эффектов в полярности и поляризуемости молекул	65
5.2. Интеграция различных физических методов в решении сложных задач	70
5.2.1. Поэтапно-пофрагментный подход	71
5.2.2. Методы «взаимозависимой информации»	71
5.3. Электрические и магнитооптические методы в нефтехимии	73
Заключение	76
Контрольные вопросы	77
Литература	78
Интернет-ресурсы	85

ВВЕДЕНИЕ

Физические методы исследования в химии позволяют установить структуру веществ, в том числе и пространственную, химические свойства и реакционную способность соединений, включая пути и механизмы химических реакций. Физические методы исследования базируются на взаимодействии падающего излучения, потока частиц или какого-либо поля с веществом и измерении этого взаимодействия. Их можно классифицировать по характеру этого взаимодействия (оптическая и радиоспектроскопия, дифракционные, электрические, ионизационные и т.д.), а также по свойствам вещества или определяемым параметрам молекулы (геометрическое строение молекул, электрические дипольные моменты, электронные колебательные и вращательные энергетические состояния, спектры молекул и т.д.). Развитие современной органической химии немыслимо без активного использования широкого спектра физических методов.

Начало систематическому и активному использованию физических методов исследования в Казани положено работами академика Б.А. Арбузова и его учеников в середине 1940-х гг. К настоящему времени накоплена обширная информация по пространственной, электронной структуре и реакционной способности органических и элементорганических соединений.



А.Е. Арбузов



Б.А. Арбузов

Основными методами, используемыми казанскими химиками, являются спектроскопия ЯМР, колебательная спектроскопия, дифракционные, электрические и электрооптические методы. В большинстве

спектроскопических методов измеряют зависимость интенсивности излучения, прошедшего через вещество или рассеянное веществом, от его частоты.

Метод ядерного магнитного резонанса, основанный на взаимодействии внешнего магнитного поля с ядрами, имеющими магнитный момент, используется для изучения химического строения веществ, конформаций молекул, эффектов взаимного влияния, внутримолекулярных превращений и т. п. Один из первых ЯМР спектрометров в нашей стране сконструирован профессором Ю.Ю. Самитовым (1960 г.). Им и его учениками и последователями (профессора А.В. Ильясов, А.В. Аганов, Р.М. Аминова, В.В. Ключков, Ф.Х. Каратаева, доктора химических наук Т.А. Зябликова и Ш.К. Латыпов) получен огромный массив ЯМР спектральных данных для широкого ряда органических и элементоорганических соединений.

Колебательные спектры связаны с переходами между колебательными энергетическими состояниями. По ИК и КР спектрам определяют симметрию и структуру молекул в любом агрегатном состоянии, изучают хим. равновесия и кинетику хим. реакций, контролируют ход технологических процессов. Тепловое ИК излучение открыл У. Гершель в конце 18 в., ИК спектры впервые получены в начале 20 в. Эффект комбинационного рассеяния предсказан теоретически А. Смекалем, экспериментально открыт в 1928 г. Л.И. Мандельштамом и Г.С. Ландсбергом (СССР) и Ч.В. Раманом и К.С. Кришнаном (Индия; Нобелевская премия по физике, 1930). Широкие возможности применения колебательной спектроскопии показаны в работах казанских ученых (профессора Р.Р. Шагидуллин, А.Б. Ремизов, В.И. Коваленко, д.х.н. С.А. Кацюба и др.).

Дифракционные методы основаны на рассеянии излучения или потока частиц электронов и нейтронов. Метод газовой электронографии, разработанный в 1930 г. Г. Марком и Р. Вирлем (Германия), позволяет точно определять геометрию простых молекул в газах, их дипольные моменты и термодинамические параметры. В Казани этот метод плодотворно развивал и использовал профессор В.А. Наумов и его ученики. Рентгеноструктурный анализ, основы которого заложил М. Лауэ (Германия; Нобелевская премия по физике, 1914), позволяет определять координаты атомов в кристалле. В настоящее время в Казани существует школа профессора И.А. Литвинова, докторов химических наук О.Н. Катаевой и А.Т. Губайдуллина и их молодых коллег.

Оптическими методами изучают распространение, рассеяние и поглощение света в веществе. Эффект Керра (двойное лучепреломление в постоянном электрическом поле, открыт в 1875 г. Дж. Керром, Шотландия) впервые в СССР введен в практику проф. А.Н. Верещагиным, сконструировавшим прибор для определения констант Керра (1964 г.) и использовавшим метод эффекта Керра для конформационного анализа органических и элементоорганических соединений. Метод эффекта Керра оказался исключительно полезным при изучении тонких особенностей пространственного строения сложных молекул (в том числе содержащих неполярные группировки) с несколькими осями внутреннего вращения. Методы анизотропной поляризуемости являются весьма чувствительным инструментом исследования эффектов взаимного влияния атомов.

Эффект Коттона-Мутона (двулучепреломление в магнитном поле, открыт в 1907 г. Э. Коттоном и А. Мутонем, Франция), релеевское рассеяние (метод молекулярной анизотропии) и парамагнитный эффект магнитного двулучепреломления (открыт А.Н. Верещагиным и С.Г. Вульфсоном в 1984 г.) также введены в практику конформационного анализа казанской химической школы профессором А.Н. Верещагиным. Эффект Коттона-Мутона (профессор С.Г. Вульфсон, доктор химических наук В.Ф. Николаев) позволяет исследовать молекулярные и ионные системы в средах любой полярности, особенно интересен и перспективен он для изучения процессов комплексообразования, сольватации, пространственной структуры комплексов.

Классический метод П. Дебая (1912 г., Нидерланды; Нобелевская премия по химии, 1936 г.) для определения электрических дипольных моментов в газе и растворе является одним из важнейших и широко используемых. Дипольные моменты применяются в химии для оценки полярности молекул, установления симметрии, пространственной и электронной структуры молекул. Особую роль дипольные моменты играют в развитии учения о химической связи, представлений о взаимном влиянии атомов и групп атомов, об индуктивном эффекте и эффекте сопряжения, развитии теории реакционной способности.

Профессор А.Н. Верещагин разработал методологию, теоретические и экспериментальные подходы к конформационному анализу с помощью комплекса различных физических методов, являющимся мощным инструментом при решении сложных многопараметровых задач структурной органической химии. Доминирующая роль в ком-

плексном анализе принадлежит совокупности аддитивных методов – электрических, электрооптических и оптических – дипольных моментов, эффекта Керра, эффекта Коттона-Мутона, привлекались также методы колебательной, ЯМР, УФ и фотоэлектронной спектроскопии, газовой электронографии, масс-спектрометрии.



А.Н. Верещагин



А.Н. Пудовик

Казанскими химиками в ИОФХ им. А.Е. Арбузова КНЦ РАН (академик Б.А. Арбузов, профессор А.Н. Верещагин, профессор С.Г. Вульфсон, профессор В.Е. Катаев, профессор А.А. Бредихин, доктор химических наук Э.Х. Казакова, доктор химических наук В.Ф. Николаев, кандидат химических наук А.П. Тимошева, кандидат физико-математических наук В.В. Зверев, кандидат химических наук Ю.Я. Ефремов) и в Казанском государственном университете (член-корреспондент РАН А.Н. Пудовик, профессор Э.А. Ишмаева, доктор химических наук Л.К. Юлдашева, доктор химических наук Р.П. Аршинова, профессор Е.Н. Климовицкий, профессор Г.А. Чмутова, профессор Я.А. Верещагина) получены фундаментальные научные результаты по структуре и реакционной способности широких рядов различных классов органических и элементоорганических соединений. Совершенствование экспериментальной техники физических методов исследования, отчетливо наблюдающееся в последнее время, позволяет исследователям ставить более глубокие и деликатные задачи, которые совсем недавно казались фантастическими.

ГЛАВА 1

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ОПТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Классификация физических методов может основываться как на характере взаимодействия вещества с полем, излучением или потоком частиц, так и на свойствах вещества или параметрах молекулы, которые могут этими методами определяться. По первому признаку классифицируют методы оптической и радиоспектроскопии, дифракционные, электрические, ионизационные и т.д., а по второму – методы определения геометрического строения молекул, нахождения электрических дипольных моментов, электронных колебательных и вращательных энергетических состояний и спектров молекул и т.д.

Кроме определения основных характеристик и свойств молекул, а также симметрии, силовых полей, потенциалов внутреннего вращения, энергий ионизации и т.д., многие методы используют также в аналитических целях при изучении различных кинетических равновесий и механизмов химических реакций и т.п. Измеряемые характеристики и величины необходимы в одних случаях для установления закономерностей, связывающих физические и химические свойства с химическим строением молекул, а в других – для оптимизации технологических процессов.

Ряд оптических методов близко примыкает к спектроскопическим, отличительной чертой является то, что одна из основных изучаемых в них характеристик – состояние поляризации или некоторые вторичные эффекты взаимодействия излучения с веществом и т.д.

Классические методы определения дипольных моментов основаны на измерении диэлектрической проницаемости, т. е. изменений электрического поля под влиянием вещества. В методе молекулярных пучков изучается эффект взаимодействия молекул с электрическим полем, а не изменения последнего [1].

Молекулы делятся на два основных класса – полярные и неполярные – в соответствии с характером распределения в них электрического заряда. К полярным относятся молекулы, обладающие дипольным моментом. В 1912 г. П. Дебай впервые ввел представление о дипольном моменте как о величине, определяющей разделение положительных и отрицательных зарядов в молекуле. Им создана теория поляризации диэлектриков в электрическом поле и разработаны эксперимен-

тальные методы определения дипольных моментов молекул в газовой фазе и в растворе, которые остаются основными до сих пор. Методы Дебая, однако, имеют некоторые ограничения – они не позволяют изучать труднолетучие соединения, например, соли и оксиды металлов, или неустойчивые соединения.

В настоящее время созданы новые методы, основанные на использовании молекулярных пучков, в которых молекулы не претерпевают взаимных столкновений и движутся параллельно. При воздействии внешнего неоднородного электрического поля молекулы пучка частично ориентируются в поле и отклоняются от первоначальной траектории. Расфокусировка и смещение молекулярного пучка позволяет определять наличие или отсутствие собственного дипольного момента молекул, а также его значение [1].

Квантово-механическая теория открыла новые возможности в определении дипольных моментов на основе эффекта Штарка, который заключается в расщеплении вращательных уровней энергии полярной молекулы в электрическом поле, степень расщепления зависит от напряженности электрического поля. В спектре поглощения этот эффект проявляется в увеличении числа линий вращательных переходов. Значение дипольного момента можно определить по значениям частот вращательных переходов, одновременно определяя вращательные постоянные, связанные с геометрией молекулы.

Дипольные моменты широко используются в химии для оценки полярности молекул, расчета дипольных моментов химических связей в соответствии с аддитивной схемой и геометрией молекулы. Важное свойство – приблизительное постоянство дипольного момента той или иной связи в разных молекулах используется для решения структурных задач химии.

1.1. Электрический дипольный момент молекулы

Итак, полярные молекулы обладают дипольным моментом. Дипольный момент μ является вектором

$$\mu = \sum e_i r_i ,$$

где e_i – заряды частиц в молекуле, r_i – их радиусы-векторы.

Вектор μ нейтральных молекул не зависит от выбора начала координат. Абсолютное значение μ рассчитывается на основе проекций μ_x ,

μ_y и μ_z в соответствии с уравнением

$$\mu^2 = \mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2.$$

Рассматривая отдельно ядра и электроны, можно представить молекулу в виде диполя:

$$\mu = ql,$$

где $q = e \sum_i z_i$ – сумма положительных зарядов; l – вектор, направленный от центра тяжести положительных зарядов к центру тяжести отрицательных зарядов. Возможность подобной замены обусловлена тем, что электрическое поле такого диполя на больших по сравнению с l расстояниях эквивалентно полю соответствующей молекулы.

Размерность μ выражается произведением *заряд* \times *длина*; в СИ единицей величины μ является Кл \cdot м; внесистемная единица – дебай (Д) равна $1 \text{ Д} = 3.34 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$.

Дипольный момент сложной молекулы можно приближенно представить в виде векторной суммы моментов, принадлежащих отдельным связям, тогда проблема возникновения полярности молекулы сведется к объяснению электрической асимметрии отдельных связей [2].

Факторами, обуславливающими возникновение дипольного момента, являются:

- разная электроотрицательность, то есть способность атомов оттягивать электронную плотность, вследствие чего, возникает асимметрия электронной плотности;
- различие в размерах атомных орбиталей, которые образуют связывающую молекулярную орбиталь, то есть появление гомополярного диполя;
- асимметрия несвязывающей электронной пары.

Полярные молекулы характеризуются симметрией C_s , C_n или C_{nv} . У молекул, имеющих центр симметрии, дипольный момент направлен вдоль этой оси. Если в молекуле есть плоскость симметрии, то вектор μ лежит в этой плоскости. Молекула не имеет дипольного момента, если имеется зеркально-поворотная ось S_n любого порядка, например ось S_2 в молекуле H_2 или в линейной молекуле CO_2 , ось S_4 в тетраэдрической молекуле CH_4 и в октаэдрической молекуле SF_6 , ось S_3 в плоской молекуле BCl_3 и т. п. [1].

Дипольный момент изолированной молекулы называется собственным или постоянным дипольным моментом молекулы (μ_0). При поляризации молекул в электрическом поле высокой частоты возникает индуцированный дипольный момент молекулы (μ_ϵ), обусловленный

смещением электронного облака молекул. В статических полях или полях с относительно низкими частотами колебаний происходит поляризация вещества в целом, включающая небольшое смещение ядер и преимущественную ориентацию молекул вдоль поля. Индуцированный ориентационный дипольный момент молекул (μ_r) зависит от постоянного дипольного момента. Экспериментально измеряемые в электрическом поле величины связаны с индуцированными дипольными моментами, из которых можно определить постоянный дипольный момент молекулы.

1.2. Энергия молекулы во внешнем электрическом поле. Поляризация молекул

Энергия молекулы как системы электрических зарядов e_i во внешнем электрическом поле может быть представлена суммой потенциальных энергий зарядов:

$$U = \sum e_i \varphi(r_i),$$

где $\varphi(r_i)$ – потенциал в точке r_i .

Во внешнем однородном поле на молекулу, обладающую дипольным моментом, с одной стороны, действует пара сил, которая стремится повернуть ось диполя в направлении поля, так как на равные по значению положительные и отрицательные заряды действуют одинаковые силы в противоположных направлениях (рис. 1.1) [1], с другой стороны, внешнее поле смещает заряды противоположных знаков – поле поляризует молекулу. Энергия молекулы в электрическом поле определяется двумя составляющими – работой поворота молекулы и работой поляризации.

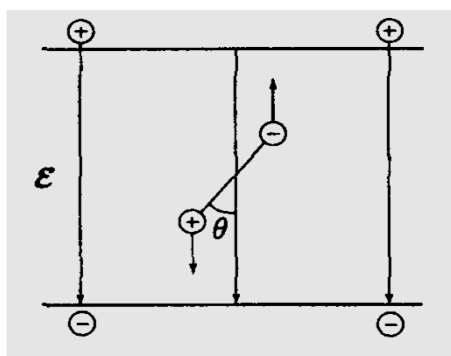


Рис. 1.1. Пара сил, действующая на диполь в однородном электрическом поле

Энергия поляризации молекулы определяется поляризуемостью молекулы, которая анизотропна и представляется тензором $\|\alpha_{ij}\|$. Поляризация молекулы в статическом поле ε выражается в появлении индуцированного дипольного момента, пропорционального ε , за счет смещения электронов и ядер:

$$\mu = (\alpha_e + \alpha_a) \varepsilon = \alpha_D \varepsilon ,$$

где α_e – электронная поляризуемость, α_a – атомная поляризуемость, α_D – суммарная деформационная поляризуемость в статическом поле.

1.3. Ориентационная поляризуемость молекул

Дебай использовал статистическую теорию ориентации, разработанную П. Ланжевеном для постоянных магнитных моментов парамагнитных тел, для создания *теории полярных диэлектриков*.

Допущениями этой теории являются:

1. плотность газов настолько низка, что энергия диполь-дипольного взаимодействия молекул мала по сравнению с тепловой энергией ($\sim kT$) и ею можно пренебречь;
2. поле ε не оказывает возмущающего действия на дипольный момент молекулы;
3. энергия молекулы в поле ε мала по сравнению со средней тепловой энергией молекулы: $\mu\varepsilon \ll kT$.

Индукцированный дипольный момент может быть выражен как

$$\bar{\mu} = \frac{\mu_0^2 \varepsilon}{3kT} + \alpha_D \varepsilon = \mu .$$

Из этого уравнения можно формально ввести ориентационную поляризацию молекулы:

$$\alpha_r = \mu_0^2 / (3kT).$$

Суммарная поляризуемость молекулы в электрическом поле будет равна:

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_r .$$

1.4. Диэлектрик в электрическом поле

Вещества, состоящие из неполярных и полярных молекул, в основном являются диэлектриками. Если диэлектрик поместить в электрическое поле конденсатора, то произойдет поляризация диэлектрика, которая обуславливает изменение электрического поля конденсатора. Пусть поверхностная плотность зарядов на пластинах конденсатора равна $+\rho_s$ и $-\rho_s$ соответственно. Тогда внутри конденсатора, расстояние между пластинами которого в вакууме равно l , а линейные размеры пластин значительно больше l , создается однородное электрическое поле, равное по модулю

$$\varepsilon_0 = \rho_s / \varepsilon_0 ,$$

где ε_0 – электрическая постоянная.

Заполнение пространства между пластинами конденсатора диэлектриком приводит к уменьшению напряженности поля по модулю в ε раз:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 / \varepsilon = \rho_s / \varepsilon \varepsilon_0 ,$$

где ε – статическая диэлектрическая проницаемость диэлектрика.

Средний дипольный момент (μ) пропорционален эффективному полю ε'' , действующему на молекулу, и равен

$$(\mu) = \alpha \varepsilon'' ,$$

где α – суммарная поляризуемость.

Поскольку реальный диэлектрик, например в газообразном состоянии, не представляет собой непрерывную среду, необходимо рассматривать суммарное поле, которое включает поле свободных зарядов на обкладке конденсатора ε_0 и поле всех остальных молекул диэлектрика. С увеличением расстояния от рассматриваемой молекулы суммарное поле молекул, находящихся за сферой радиуса r_0 , в которой находится молекула, может быть представлено полем непрерывной среды. Помимо этого на отдельную молекулу действует локальное поле индуцированных ею зарядов на поверхности сферы радиуса r_0 .

Таким образом, диэлектрическую проницаемость можно выразить следующим уравнением:

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon}{1 - \frac{1}{3\varepsilon_0} n \alpha}$$

Можно найти связь между диэлектрической проницаемостью ве-

щества и поляризуемостью молекул, используя уравнение для электрической индукции (поле свободных зарядов на обкладке конденсатора) по модулю

$$D = \varepsilon_0 \varepsilon + n \alpha \varepsilon'.$$

Преобразуя это выражение, получим уравнение Клаузиуса-Моссотти:

$$(\varepsilon - 1) / (\varepsilon + 2) = n \alpha / 3 \varepsilon_0.$$

Число молекул n в 1 м^3 может быть выражено через плотность ρ , молярную массу M и постоянную Авогадро N_A :

$$N = \rho N_A / M.$$

В случае полярных молекул получим уравнение Дебая:

$$P_m = [(\varepsilon - 1) / (\varepsilon + 2)] M / \rho = N_A / 3 \varepsilon_0 (\alpha_D + \mu_0^2 / 3kT).$$

Здесь левая часть уравнения (P_m) – *молярная поляризация* вещества.

ГЛАВА 2

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ДИПОЛЬНЫХ МОМЕНТОВ МОЛЕКУЛ

Практически определение дипольного момента основано на нахождении ориентационного эффекта (за исключением метода молекулярного пучка) полярных молекул в приложенном электрическом поле. Рассчитанные величины дипольных моментов могут быть вполне достоверными только в том случае, когда исключено влияние межмолекулярных взаимодействий и молекула свободно ориентируется в действующем поле. С этой точки зрения наиболее правильные данные можно получить, исследуя вещество в газовой фазе при очень низких давлениях: расстояния между молекулами столь значительны, что электрическое взаимодействие между ними практически отсутствует.

Условно экспериментальные методы определения дипольных моментов молекул делятся на две группы. В первую группу входят методы, предложенные Дебаем и основанные на измерении диэлектрической проницаемости. К ним относят методы определения дипольных моментов в парах и разбавленных растворах полярных веществ в неполярных растворителях [1-3].

Вторая группа включает в себя методы, которые основываются на спектроскопии и молекулярных пучках. Особое распространение получил метод Штарка, основанный на эффектах расщепления и сдвига спектральных линий в электрическом поле.

Наиболее широкое распространение получила именно первая группа методов определения дипольных моментов. Большинство экспериментальных значений дипольных моментов получены с помощью этих методов, в основе которых лежит статистическая теория Дебая.

Связь молекулярной поляризации и диэлектрической проницаемости определяется по формуле Клаузиуса-Моссотти:

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N \alpha, \quad (1)$$

где α – поляризуемость молекулы.

Если вместо диэлектрической проницаемости в формулу (1) подставить n^2 (согласно электромагнитной теории Максвелла $\varepsilon = n^2$), получим формулу Лоренца-Лорентца:

$$R_{\infty} = \frac{n_{\infty}^2 - 1}{n_{\infty}^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} \quad (2)$$

где n – показатель преломления и R – молекулярная рефракция. Формулы (1) и (2) эквивалентны друг другу в случае неполярных веществ. Если молекула обладает постоянным дипольным моментом, то:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} > \frac{n_{\infty}^2 - 1}{n_{\infty}^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} ,$$

Данное неравенство показывает, что поляризуемость определяется не только смещением электрических зарядов в молекуле. Согласно Дебаю, причиной этому является ориентация диполей в приложенном электрическом поле. Эта ориентация нарушается тепловым движением молекул и убывает с повышением температуры. Дебай, используя классическую теорию парамагнетизма Ланжевена, показал, что связь между дипольным моментом μ и ориентационной поляризуемостью $\alpha_{ор}$ молекулы полярного вещества может быть выражена соотношением

$$\alpha_{ор} = \frac{\mu^2}{3\kappa T} , \quad (3)$$

где κ – константа Больцмана, T – абсолютная температура [3]. В формулу (2) подставим $\alpha_{ор} + \alpha_D$ вместо α (где α_D – деформационная поляризуемость) и получим формулу Дебая:

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N \left(\alpha_D + \frac{\mu^2}{3\kappa T} \right) \quad (4)$$

Формула Дебая может использоваться для изучения поляризации полярного газа. Здесь $\frac{4}{3} \pi N \frac{\mu^2}{3\kappa T}$ – ориентационная поляризация $P_{ор}$.

2.1. Определение дипольного момента в парообразной фазе (первый метод Дебая)

Представим формулу Дебая (4) в виде уравнения прямой:

$$P = a + \frac{b}{T} ,$$

где $a = \frac{4}{3} \pi N (\alpha_{эл} + \alpha_a) = P_{эл} + P_a$; $b = \frac{4}{9} \pi N \frac{\mu^2}{\kappa T}$

Следовательно, ориентационная поляризация зависит от температуры и является линейной функцией от $1/T$.

Для определения дипольного момента в парообразном состоянии измеряют диэлектрическую проницаемость и плотность исследуемого вещества при нескольких температурах. По формуле (1) определяют значения молекулярной поляризации P и строят график зависимости P от $1/T$. Тангенс угла наклона прямой равен b , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, дает P_D ($P_D = P_{эл} + P_a$). Чем больше дипольный момент молекулы, тем больше угол наклона (рис. 2.1) [3].

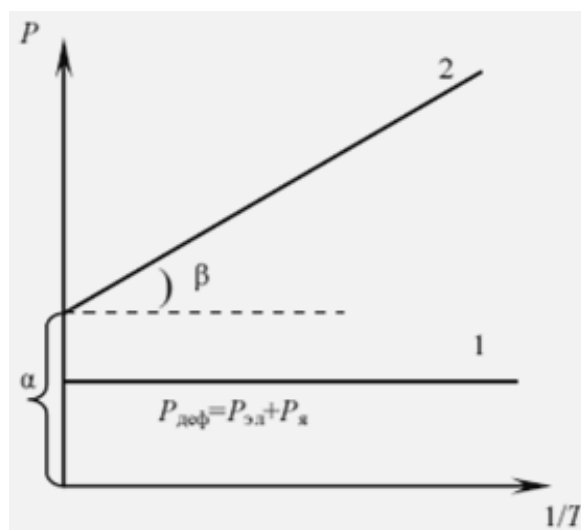


Рис. 2.1. Зависимость поляризации от температуры: 1 – неполярное вещество; 2 – полярное вещество.

Величина дипольного момента вычисляется на основании следующей формулы:

$$\mu = 0.01283 \sqrt{\operatorname{tg} \beta} \cdot 10^{-18} \text{ эл.-ст. ед.} \quad (5)$$

Однако при высоких давлениях наблюдается отклонение функции $P = f(1/T)$ от прямолинейности вследствие межмолекулярных взаимодействий. Точность определения дипольных моментов зависит от точности нахождения угла наклона прямой ($P - 1/T$), а это требует проведения измерений плотности и диэлектрической проницаемости в парообразной фазе в широком температурном интервале, что не всегда возможно осуществить.

Применяя уравнение Дебая к газам, можно упростить его, полагая, что $(\epsilon + 2) = 3$, поскольку диэлектрическая проницаемость газов близка к единице.

Данный метод определения дипольных моментов в газовой фазе наиболее теоретически обоснован и свободен от систематических

ошибок, однако обладает некоторыми недостатками: сравнительной сложностью применяемой аппаратуры, трудоемкостью, невозможностью в ряде случаев перевода вещества из конденсированной фазы в парообразное состояние без разложения. Практически измерения диэлектрической проницаемости в широком температурном интервале можно проводить для сравнительно простых и легколетучих соединений.

2.2. Определение дипольного момента в разбавленных растворах (второй метод Дебая)

В связи с трудностью изучения поляризации газов и паров широкое применение нашел так называемый второй метод Дебая, который состоит в использовании уравнения Дебая для разбавленных растворов полярных веществ в неполярных растворителях. В первом приближении обоснованием применимости этого метода служит предположение об отсутствии значительных взаимодействий между растворителем и растворенным веществом, что выражается в аддитивности свойств раствора [1]:

$$\frac{\varepsilon_{1,2} - 1}{\varepsilon_{1,2} + 2} = \frac{4}{3} \pi (N_1 \alpha_1 + N_2 \alpha_2) \quad (6)$$

где α_1 – поляризуемость растворителя, α_2 – поляризуемость растворенного вещества, N_1 – число молекул растворителя в 1 см³, N_2 – число молекул растворенного вещества в 1 см³, $\varepsilon_{1,2}$ – статическая диэлектрическая проницаемость раствора.

Преобразуем уравнение (6), считая что

$$P_1 = \frac{4}{3} \pi N \alpha_1; \quad P_2 = \frac{4}{3} \pi N \alpha_2; \quad x_1 = N_1 / (N_1 + N_2); \quad x_2 = N_2 / (N_1 + N_2)$$

$$\frac{\varepsilon_{1,2} - 1}{\varepsilon_{1,2} + 2} \cdot \frac{M_1 x_1 + M_2 x_2}{d_{1,2}} = P_1 x_1 + P_2 x_2 \quad (7)$$

где P_1 и P_2 – молекулярные поляризации растворителя и растворенного вещества соответственно, x_1 и x_2 – мольные доли, M_1 и M_2 – молекулярные веса растворителя и растворенного вещества, $d_{1,2}$ – плотность раствора.

Левая часть уравнения (7) есть не что иное, как молекулярная поляризация раствора $P_{1,2}$, следовательно:

$$P_{1,2} = P_1 x_1 + P_2 x_2 \quad (8)$$

По формуле (8) можно рассчитать значение молекулярной поляризации растворенного вещества P_2 :

$$P_2 = \frac{P_{1,2} - P_1}{x_2} + P_1 \quad (9)$$

Поляризация P_1 принимается равной поляризации чистого растворителя, однако при этом пренебрегают взаимодействием между молекулами растворенного вещества и растворителя.

В экспериментальном отношении методика определения дипольного момента проста и доступна. Практически эксперимент сводится к измерению диэлектрической проницаемости и плотности серии из четырех-шести разбавленных растворов исследуемого соединения при одной температуре, примерно в интервале концентраций растворенного вещества от 0.001 до 0.01 или от 0.2 до 0.10 мольных долей [2]. Для каждой концентрации по формуле (9) находят значение P_2 , по полученным значениям строят график зависимости P_2 от концентрации. Исключение эффекта остаточного взаимодействия между молекулами растворенного вещества достигается экстраполяцией P_2 до нулевой концентрации ($x_2 = 0$). Молекулярная поляризация при бесконечном разбавлении $P_{2\infty}$ определяется по формуле:

$$P_{2\infty} = \lim_{(x_2 \rightarrow 0)} P_2 = \lim_{(x_2 \rightarrow 0)} \left(\frac{P_{1,2} - P_1}{x_2} + P_1 \right) \quad (10)$$

По величине $P_{2\infty}$ рассчитывается ориентационная поляризация растворенного вещества:

$$P_{2\infty}^{\text{ор}} = P_{2\infty} - P_{\text{э}} - P_{\text{а}}$$

Постоянный дипольный момент определяется по формуле:

$$\mu = 0.01283 \sqrt{(P_{2\infty} - P_{\text{э}} - P_{\text{а}}) T} \cdot 10^{-18} \text{ эл.-ст. ед.,}$$

где $P_{\text{э}}$ – электронная поляризация, $P_{\text{а}}$ – атомная поляризация.

Гуггенгейм, исходя из предположения о том, что взаимодействие между молекулами растворенного вещества в разбавленных растворах пренебрежимо мало, рассматривал поляризацию и рефракцию раствора как аддитивные величины. Смит использовал линейную зависимость диэлектрической проницаемости и показателя преломления от концентраций, выраженных в весовых долях, и предложил метод, полностью исключаящий измерение плотности растворов, что в свою очередь является довольно трудоемкой операцией [3].

Таким образом, экспериментальный дипольный момент рассчиты-

вают по формуле (11), выведенной из уравнения Дебая:

$$\mu = 0.01283 \sqrt{P_{op}} T, \quad (11)$$

ориентационная поляризация по Гуггенгейму-Смиту находится по формуле:

$$P_{op} = \frac{M}{d} \left[\frac{3\alpha}{(\varepsilon_0 + 2)^2} - \frac{3\gamma}{(n_0^2 + 2)^2} \right] \quad (11)$$

где M – молекулярная масса вещества, d – плотность растворителя, ε_0 – диэлектрическая проницаемость растворителя, n_0 – показатель преломления растворителя, α и γ – тангенсы углов наклона прямых на графиках $\varepsilon_i - \omega_i$ и $n_i^2 - \omega_i$ соответственно; ε_i , n_i и ω_i – соответственно диэлектрическая проницаемость, показатель преломления и массовая доля растворенного вещества i -го раствора.

2.3. Метод молекулярных пучков

Эксперименты по отклонению молекул в неоднородном электрическом поле должны проводиться при отсутствии столкновений между молекулами. Такие условия обеспечивает молекулярный пучок, то есть пучок молекул, которые движутся в одном направлении, не испытывая взаимных столкновений.

Молекулярные пучки начал использовать с 1919 г. в физических экспериментах О. Штерн. В первых опытах по отклонению атомных пучков в неоднородном магнитном поле (совместно с В. Герлахом) было доказано пространственное квантование. Впоследствии молекулярные пучки начали применять для изучения распределения скоростей молекул в газе, сечений взаимодействия атомов и молекул между собой, а также с поверхностью твердых тел, для исследования явлений возбуждения и ионизации и т. д.

Молекулярный пучок формируется при истечении молекул газа из отверстия, диаметр которого d значительно меньше длины свободного пробега молекул λ_M в ампуле с веществом (рис. 2.2) [1]. Показана траектория двух противоположно ориентированных молекул типа (A) и (B). Дополнительный индуцированный дипольный момент направлен по типу (B).

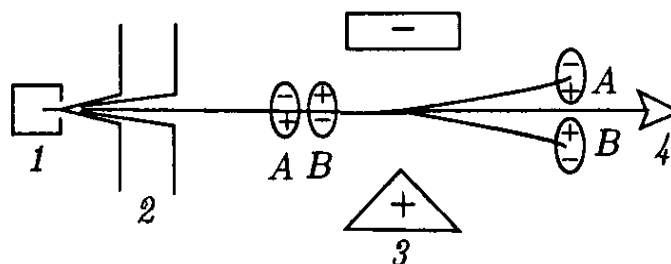


Рис. 2.2. Отклонение полярных молекул в неоднородном электрическом поле: 1 – источник молекул; 2 – система диафрагм; 3 – область неоднородного электрического поля, создаваемого электродами, имеющими значительную и различную кривизну поверхности; 4 – детектор.

Молекулярный пучок после прохождения через неоднородное поле будет дефокусироваться и смещаться в направлении градиента поля, поскольку будет преобладать число молекул, ориентированных вдоль поля. Смещение пучка может быть определено:

$$s = \left(\mu_z \frac{\partial \mathcal{E}_z}{\partial z} \right) \frac{t^2}{2m} = \left(\frac{\mu_0^2 \mathcal{E}_z}{3kT} \cdot \frac{\partial \mathcal{E}_z}{\partial z} \right) \frac{t^2}{2m}.$$

Это уравнение позволяет рассчитать дипольный момент.

Данная методика применима для исследования молекул с большими значениями μ_0 (например, для галогенидов щелочных элементов), количественные расчеты на основе этого метода недостаточно надежны.

2.4. Метод электрического резонанса

Принцип построения траектории частиц впервые предложил и применил И.А. Раби для определения магнитных моментов ядер, атомов и молекул. Этот метод позволяет не учитывать значения скорости молекул, напряженности поля и его градиента. Схема метода представлена на рис. 2.3 [1]. Перпендикулярно полю C приложено переменное поле. Показаны две траектории молекул, имеющих различные вращательные энергии.

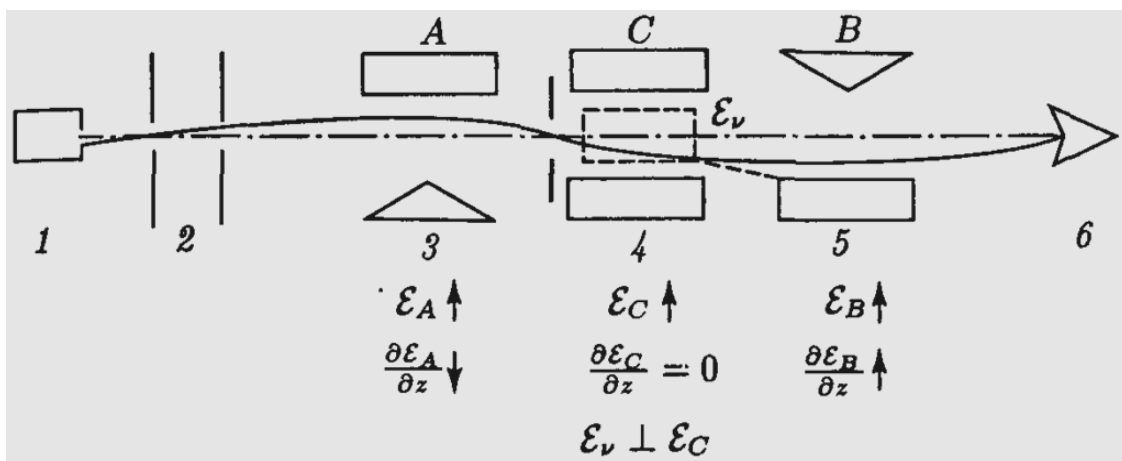


Рис. 2.3. Схема метода электрического резонанса: 1 – источник молекул; 2 – диафрагмы; 3 – неоднородное электрическое поле A ; 4 – однородное поле C ; 5 – неоднородное поле B ; 6 – детектор.

Для линейных молекул энергия вращательного состояния является функцией молекулярных постоянных μ_0 (постоянного дипольного момента), I (момента инерции) и квантовых чисел J и M , а также поля \mathcal{E}_Z , то есть $E = E(\mu_0, I, J, M, \mathcal{E}_Z)$. Траектория молекул будет определяться только этими параметрами.

Методом молекулярных пучков получают не только дипольные моменты, но и другие молекулярные постоянные – вращательные постоянные, моменты инерции, межъядерные расстояния и др.

ГЛАВА 3

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ И МАГНИТНОЙ ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

В химических исследованиях широкое распространение получило использование экспериментальных молекулярных рефракций, которые пропорциональны поляризуемости, для изучения строения соединений, специфических взаимных влияний атомов в молекуле, эффектов сопряжения и т. д.

Поляризуемость молекулы различна в разных направлениях, что выражается в тензорных свойствах поляризуемости. Количественно поляризуемость описывается тремя главными значениями тензора электронной поляризуемости (b_1 , b_2 и b_3), которые соответствуют определенным направлениям главных осей. Только вдоль этих осей совпадают направления векторов напряженности электрического поля ϵ и индуцированного дипольного момента μ . На этих трех значениях можно построить эллипсоид, называемый эллипсоидом поляризуемости. Величины b_1 , b_2 и b_3 составляют половины главных осей эллипсоида поляризуемости.

Релеевское распространение света в газах и растворах, а также явление Керра в газах и растворах позволяют измерять независимо *анизотропию оптической (электронной) поляризуемости* молекул:

$$\gamma^2 = \frac{1}{2}[(b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2]$$

Знание данных о молярной рефракции позволяет рассчитать среднюю оптическую поляризуемость молекулы:

$$b = \frac{1}{3}(b_1 + b_2 + b_3)$$

На основе экспериментальных данных, полученных из релеевского рассеяния света, эффекта Керра и молярной рефракции, возможно и определение молекулярных характеристик b_1 , b_2 и b_3 .

Основные задачи, решаемые с помощью вышеуказанных методов:

- определение главных значений эллипсоида электронной поляризуемости молекул, химических связей и групп атомов;
- изучение эффектов взаимного влияния;
- определение пространственного строения молекул, включая конформации;
- изучение внутреннего вращения и определение конформационного

состава.

Предполагается, что в соответствии со свойством аддитивности значения поляризуемости молекулы (молярной рефракции) при заданном пространственном строении могут быть вычислены по данным поляризуемости связей (валентно-оптическая схема).

Явление Фарадея выявляет индуцированную анизотропию вещества в магнитном поле для лучей с правой и левой круговой поляризацией. Получаемые данные в виде числовых значений угла поворота плоскости поляризации линейно поляризованного света или кривых дисперсии магнитного оптического вращения или магнитного кругового дихроизма используются для изучения электронного строения молекул.

3.1. Эффект Керра

С анизотропией поляризуемости молекул связано двойное лучепреломление в электрическом поле – электрооптический эффект Керра.

Эффект Керра – возникновение двойного лучепреломления в оптически изотропных веществах в электрическом поле [4]. Разность хода D световых лучей со взаимно перпендикулярными плоскостями поляризации зависит от длины пути света l в веществе, квадрата напряженности E электрического поля и специфичной для каждого вещества постоянной Керра B :

$$D = 2\pi B l E^2,$$

это количественное выражение явления – закон Керра.

Величины B могут быть положительными и отрицательными. С повышением температуры константа Керра уменьшается. Для жидкостей B значительно больше, чем для газов.

Постоянная Керра, отнесенная к одному молю вещества, K_m , связана с главными полуосями α_i ($i = 1, 2, 3$) эллипсоида поляризуемости и компонентами вектора дипольного момента μ частицы (атома, молекулы, комплекса):

$$K_m = \frac{2\pi N_A}{9} \left[\frac{2}{45kT} \gamma^2 + \frac{1}{15k^2 T^2} \left(\sum_i \mu_i^2 \alpha_i - \mu^2 \alpha \right) \right],$$

где T – температура, k – постоянная Больцмана, N_A – постоянная Авогадро, $\alpha = (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)/3$ – средняя поляризуемость, $\mu^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_3^2$ – квадрат дипольного момента, γ^2 – анизотропия поляризуемости. Мо-

лярные постоянные Керра имеют порядок $10^{-27} \text{ м}^5 \cdot \text{Кл}^5 \cdot \text{Дж}^{-2}$.

Принципиальная схема установки для определения мольных констант Керра приведена на рис. 3.1 [4]. Основная задача состоит в измерении двойного лучепреломления, обусловливающего величины B .

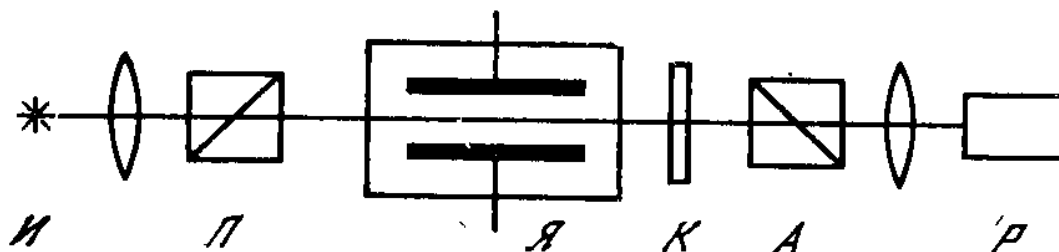


Рис. 3.1. Оптическая схема установки для измерения констант Керра

Луч света от монохроматического источника $И$ проходит через поляризатор $П$ и попадает в ячейку Керра $Я$ – конденсатор с плоскопараллельными обкладками. Плоскость поляризации входящего света должна составлять угол 45° с силовыми линиями электрического поля. После прохождения через поле луч света становится эллиптически-поляризованным в степени, зависящей от двупреломления. Для анализа света используется компенсатор $К$ в соединении с анализатором $А$ и, если наблюдение не визуально, фоторегистрирующим прибором $Р$.

Эффект Керра при известных дипольных моментах молекул позволяет определить параметры их эллипсоидов поляризуемости. Эффект Керра используют для установления конфигурации и конформации молекул, исследования внутримолекулярных взаимодействий путем сравнения экспериментально определенных постоянных Керра с вычисленными значениями для различных пространственных структур на основании аддитивной схемы, а также как метод физико-химического изучения жидких смесей и растворов – для обнаружения и количественного описания комплексообразования и других межмолекулярных взаимодействий. В технике эффект Керра применяют для модуляции света.

Открыт Дж. Керром в 1875 г. в экспериментах со стеклом и жидкостями, и лишь в 1930 г. его наблюдали в газах и парах.

Таким образом, эффект Керра представляет электрооптическое явление – изотропное вещество, помещенное в электрическое поле, приобретает свойство оптически одноосного кристалла с оптической

осью, направленной вдоль приложенного поля, то есть внешнее электрическое поле вызывает искусственную анизотропию вещества. Воздействие поля обусловлено тем, что анизотропные молекулы изотропного вещества под влиянием поля преимущественно ориентируются вдоль поля. Наличие постоянного электрического дипольного момента молекул усиливает этот эффект.

3.2. Эффект Коттона-Мутона

Эффект Коттона-Мутона, один из эффектов магнитооптики – явление возникновения под действием магнитного поля в оптически изотропных средах двойного лучепреломления. Явление впервые было обнаружено в коллоидных растворах Дж. Керром и (независимо от него) итальянским физиком К. Майораной в 1901 г. Назван в честь подробно исследовавших его в 1907 г. французских физиков А. Коттона и Г. Мутона. В кристаллах эффект исследовал В. Фогт.

Эффект Коттона-Мутона является следствием взаимодействия магнитного поля с токовыми (локализованными или делокализованными) системами (электроны в атоме, носители заряда в полупроводниках), определяющими исходные оптические свойства вещества, и поэтому обнаруживается во всех материальных средах.

Подобно другим эффектам индуцированной линейной анизотропии (пьезооптическому, электрооптическому), эффект Коттона-Мутона экспериментально регистрируется по возникновению эллиптичности прошедшего через среду линейно поляризованного светового пучка с плоскостью поляризации, составляющей обычно угол 45° с направлением приложенного поля (см. раздел 3.1. Эффект Керра). Под действием магнитного поля первоначально изотропная среда превращается в оптически одноосную (гиротропность среды в такой геометрии магнитного поля можно не учитывать) с показателями преломления обыкновенного и необыкновенного лучей n_o и n_e . В результате ортогональные компоненты вектора напряжённости электрического поля световой волны, проходящей через среду, испытывают разные фазовые сдвиги и, складываясь на выходе из среды, образуют эллиптически поляризованный свет, степень эллиптичности которого определяется указанной разностью фаз. Знак индуцированной разности фаз не зависит от направления приложенного магнитного поля и, следовательно, зависимость наведённого двупреломления должна определяться лишь

чётными степенями напряжённости поля H . В подавляющем большинстве случаев оказывается возможным ограничиться квадратичным по H членом: $\Delta\lambda = l(n_e - n_o)/\lambda = C l H^2$ ($\Delta\lambda$ – разность хода лучей, выраженная в длинах волн, l – длина пути света в веществе, λ – длина световой волны в вакууме). Константа C называется постоянной Коттона-Мутона и зависит от природы среды, длины волны излучения и температуры.

Эффект Коттона-Мутона тесно связан с другими магнитооптическими явлениями. В частности, вместе с эффектом магнитного линейного дихроизма – индуцированного магнитным полем различия коэффициентов поглощения для двух линейных поляризаций – его можно рассматривать как единый эффект магнитной линейной анизотропии с учётом комплексности показателя преломления среды. Эффект Керра является электрооптическим аналогом эффекта Коттона-Мутона.

Исследования эффекта Коттона-Мутона позволяют получить информацию о структуре молекул, образовании межмолекулярных агрегатов и подвижности молекул.

3.3. Эффект Фарадея

Эффект Фарадея или *продольный магнитооптический эффект Фарадея* – магнитооптический эффект, который заключается в том, что при распространении линейно поляризованного света через оптически неактивное вещество, находящееся в магнитном поле, наблюдается вращение плоскости поляризации света. Теоретически, эффект Фарадея может проявляться и в вакууме в магнитных полях порядка 10^{11} - 10^{12} Гс.

Феноменологическое объяснение эффекта: проходящее через изотропную среду линейно поляризованное излучение всегда может быть представлено как суперпозиция двух право- и левополяризованных волн с противоположным направлением вращения. Во внешнем магнитном поле показатели преломления для циркулярно право- и левополяризованного света становятся различными (n_+ и n_-). Вследствие этого, при прохождении через среду (вдоль силовых линий магнитного поля) линейно поляризованного излучения его циркулярно лево- и правополяризованные составляющие распространяются с разными фазовыми скоростями, приобретая разность хода, линейно зависящую от оптической длины пути. В результате плоскость поляризации линейно

поляризованного монохроматического света с длиной волны λ , прошедшего в среде путь l , поворачивается на угол

$$\theta = \pi l(n_+ - n_-) / \lambda.$$

В области не очень сильных магнитных полей разность $(n_+ - n_-)$ линейно зависит от напряжённости магнитного поля и в общем виде угол фарадеевского вращения описывается соотношением

$$\theta = v H l$$

где v – постоянная Верде, коэффициент пропорциональности, который зависит от свойств вещества, длины волны излучения и температуры.

Иллюстрация эффекта Фарадея представлена на рис. 3.2.

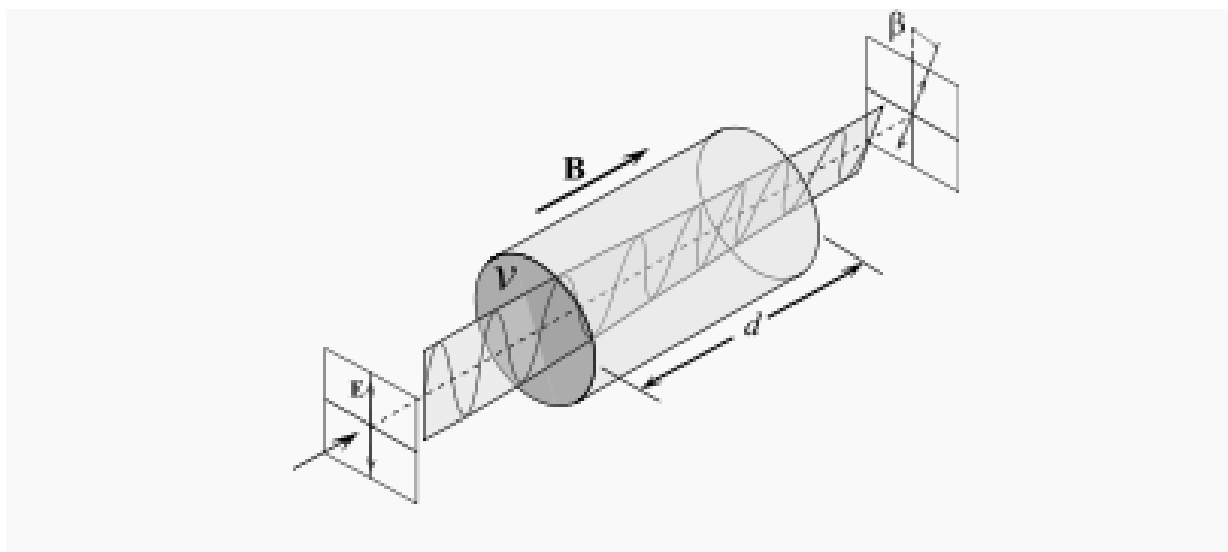


Рис. 3.2. Вращение плоскости поляризации света за счет эффекта Фарадея

Элементарное объяснение: эффект Фарадея тесно связан с *эффектом Зеемана*, заключающимся в расщеплении уровней энергии атомов в магнитном поле. При этом переходы между расщеплёнными уровнями происходят с испусканием фотонов правой и левой поляризации, что приводит к различным показателям преломления и коэффициентам поглощения для волн различной поляризации. Грубо говоря, различие скоростей различно поляризованных волн обусловлено различием длин волн поглощаемого и переизлучаемого фотонов.

Эффект был обнаружен М. Фарадеем в 1845 г. Строгое описание эффекта Фарадея проводится в рамках квантовой механики.

3.4. Круговой дихроизм

Круговой дихроизм оптически активных молекул – зависимость поглощения света от длины волны при круговой поляризации.

Круговой дихроизм относится к хирооптическим явлениям наряду с поляризацией и дисперсией оптического вращения. Хирооптические методы основаны на взаимодействии поляризованного света с хиральными структурами, которые обладают естественной оптической активностью, то есть вращают плоскость поляризации проходящего через них поляризованного света.

Хирооптические явления по своей природе связаны с электронными переходами в хиральных молекулах. Для их интерпретации существенно, что появление индивидуальных полос в ультрафиолетовых спектрах обусловлено возбуждением электронов, принадлежащих соответствующим функциональным группам, называемым хромофорами.

Плавные кривые дисперсии оптического вращения могут быть описаны уравнением Друде, которое справедливо для области, далекой от полосы поглощения. В общем виде для соединений с несколькими хромофорами уравнение Друде имеет вид:

$$[M]_{\lambda} = A_i / (\lambda^2 - \lambda_{0i}^2),$$

где A_i – соответствующие константы; λ_{0i} – полосы поглощения i -тых хромофоров. По данным дисперсии оптического вращения с использованием уравнения Друде можно определить положение полосы поглощения, лежащей в спектральной области, недоступной для непосредственных измерений.

Общий принцип реализации способа кругового дихроизма представлен схематически на рис. 3.3.

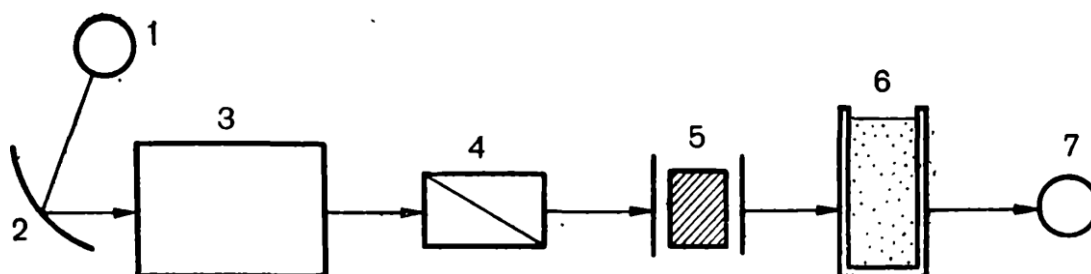


Рис. 3.3. Принципиальная схема спектроскопии методом кругового дихроизма

Луч света падает от источника I (ксеноновая лампа) на фокусирующее зеркало 2 и попадает в монохроматор 3 и далее в поляризующий элемент 4 . Здесь монохроматический поляризованный луч приобретает плоскую поляризацию и поступает затем в кювету Покеля 5 , где разделяется на поляризованные лучи левого и правого вращения. Далее пучок проходит через кювету 6 с образцом вещества и поступает в детектор 7 , представляющий собой фотоэлектронный умножитель. Здесь определяется разность между экстинкциями образца по отношению к лево- и правовращающим поляризованным круговым лучам.

3.5. Релеевское рассеяние света

Релеевское рассеяние – когерентное рассеяние света без изменения длины волны (называемое также упругим рассеянием) на частицах, неоднородностях или других объектах, когда частота рассеиваемого света существенно меньше собственной частоты рассеивающего объекта или системы, то есть рассеяние света на объектах, размеры которых меньше его длины волны. Названо в честь британского физика лорда Релея, установившего зависимость интенсивности рассеянного света от длины волны в 1871 г. В широком смысле также применяется при описании рассеяния в волновых процессах различной природы.

В приближении упругого рассеяния электрическое поле излучения, падающего на изотропную молекулу, индуцирует электрический дипольный момент, меняющийся с частотой падающей волны:

$$\mu = b\varepsilon_0 \cos \omega t.$$

Поскольку молекула изотропна, поляризованное вдоль z падающее излучение вызовет рассеянное излучение при $\theta = \pi/2$, поляризованное также вдоль z , так как ε_0 и μ коллинеарны.

В идеально однородной среде не должно быть явления рассеяния, так как вторичные волны гасят одна другую. М. Смолуховский и А. Эйнштейн разработали теорию рассеяния света на флуктуационных неоднородностях, возникающих из-за теплового движения молекул.

Для интенсивности рассеянного света изотропными молекулами получено уравнение

$$I = I_0 (\pi^2 / \varepsilon_0^2 \lambda^4 r^2) n^2 V b^2 \sin^2 \theta,$$

где I_0 – интенсивность падающего света, n – число молекул в единице объема, V – объем, занимаемый рассеивающими молекулами. Физический смысл этого уравнения состоит в том, что рассеяние отдельными

молекулами является независимым.

В случае анизотропных молекул индуцированный дипольный момент не совпадает по направлению с ε_0 . Только компоненты μ_x и μ_y являются источником рассеянного излучения с поляризацией вдоль z и y . В этом случае также нужно ожидать эффекта рассеяния на флуктуациях плотности для средней поляризуемости молекулы на флуктуациях ориентации анизотропно поляризующихся молекул.

Теория рассеяния в жидкостях и растворах сталкивается со значительными трудностями в связи с необходимостью учета изменений внутреннего поля и флуктуации плотности и ориентации.

Наилучшим приближением к условиям газовой фазы являются разбавленные растворы в инертных, неполярных и не образующих комплексов растворителях.

ГЛАВА 4

КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ И ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Современный конформационный анализ (КА) является важнейшей частью структурной химии и имеет два основных источника возникновения – исследования внутреннего вращения вокруг химических связей (с 1930-х гг.) и представления о зависимости реакционной способности от пространственной ориентации связей в нежестких молекулах [5].

Существует два основных взгляда на определение понятия «конформация»: 1 – понятие ограничено внутренним вращением вокруг химических связей, это представление закреплено стереохимическими номенклатурными правилами. «Конформациями молекулы являются различные расположения ее атомов в пространстве, возникающие после вращения вокруг одинарных связей» [6].

Термины «конформер», «поворотный изомер», «ротамер» обозначают относительно стабильные, обычно экспериментально идентифицируемые объекты. Наиболее строго понятие «конформер» отвечает минимуму потенциальной энергии. Взаимопревращения устойчивых конформеров называется *конформационным переходом* (конформационной изомеризацией).

2 – конформационными считаются любые различия пространственного строения, в любой момент времени. Такому восприятию способствовали теоретические расчеты структуры молекул с минимизацией энергии по многим параметрам. «Конформация – относительное расположение атомов в молекуле в данный момент времени, моментальный портрет молекулы, описываемый совокупностью длин связей, валентных углов, а также расстояний между химически не связанными атомами» [7, 8]. Тогда и конформационный переход – «любой непрерывный процесс изменения внутренних координат ядерного остова молекулы, протекающий без нарушения ее целостности» [7].

Невозможно разграничить понятия конформации и других стереохимических понятий. Поэтому КА – это «анализ физических и химических свойств веществ с точки зрения конформации» [9].

Более развернутое определение: «конформационный анализ ... занимается изучением конформационных возможностей молекул – выбором оптимальных форм, точным определением их геометрических

параметров и относительных энергий, скоростей переходов между ними и связью всех этих характеристик с реакционной способностью» [10]. Детальное изучение пространственного расположения атомов, образующих молекулу, – расширяет сферу предмета исследования до структурной химии в целом.

4.1. Конформационная номенклатура

Названия и обозначения конформаций, возникающих в процессе внутреннего вращения вокруг какой-либо связи, весьма разнообразны. Количественной характеристикой конформации является *двугранный угол* между плоскостями, образуемыми осью вращения и каждой из двух связей с заместителями у атомов, образующих эту ось. Он называется *торсионным, азимутальным углом*, или *углом кручения*. Согласно [6], это угол между проекциями связей X–A и B–Y в ансамбле атомов X–A–B–Y на плоскость, перпендикулярную связи A–B. Обозначается он θ или ω , в отечественной литературе часто φ . Знак угла кручения определяется направлением движения проекции связи X–A к проекции B–Y по часовой стрелке (положительный угол $+\theta$; направление движения обозначается также P) или против часовой стрелки ($-\theta$, M); наглядно – переход от X к Y и обратно соответствует движению правого (P) или левого (M) винта.

Изображения конформаций на плоскости могут быть перспективными или проекционными (рис. 4.1) [5], в последних система рассматривается вдоль оси вращения. В настоящее время почти исключительно используются проекции Ньюмена (рис. 4.1, *e* и *f*).

В случае пары тетраэдрических атомов возможны два предельных случая – когда проекции всех связей ближнего и дальнего атомов совпадают (рис. 4.1, *f*) – такая конформация называется *заслоненной*, и когда они находятся в наибольшем удалении (рис. 4.1, *e*) – это *скрещенная, заторможенная* или *шахматная* конформация.

Отсчет торсионного угла ведется от заслоненной конформации; тогда чередующейся соответствует $\theta = 60^\circ$. Однако реальные торсионные углы лишь в исключительных случаях имеют значения, точно кратные 60° . Поэтому для обозначения типов конформаций Клайном и Прелогом (см. [11]) предложено разбиение всей области θ (рис. 4.1): конформации в пределах $\pm 30^\circ$ от расположения заместителей в одной плоскости называются *пери-планарными* (p), все прочие – *клиналь-*

ными (*c*). Область острых углов $0 \pm 90^\circ$ обозначается «син-» (*s*), тупых – «анти-» (*a*).

Таким образом, полный поворот включает 60-градусные интервалы конформаций *син-перипланарных* (*sp*) от -30 до $+30^\circ$, *син-клинальных* ($\pm sc$) от $+30$ до $\pm 90^\circ$, *анти-клинальных* (*ac*) от ± 90 до $\pm 150^\circ$, *анти-перипланарных* (*ap*) от $+150$ до -150° .

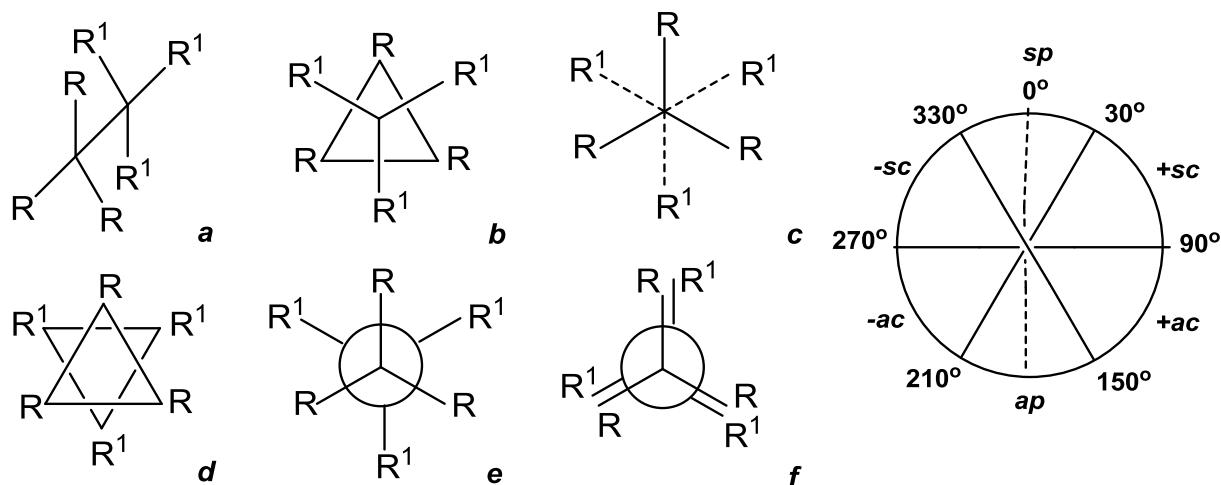


Рис. 4.1. Изображение конформаций системы из двух тетраэдрических атомов: *a* – перспективное, *b-f* – проекционные. Обозначение типов конформаций

Не менее широко используются до настоящего времени для конформаций *перипланарного* типа названия «*цис*-» (цисоидная) и «*транс*-» (трансоидная) с символическими обозначениями соответственно *c* и *t(T)*, однако правила ИЮПАК [6] эту терминологию не рекомендуют.

Для структуры $\theta = 180^\circ$ встречались также названия *антипланарная*, *анти-*, *полностью заторможенная* и даже просто *заторможенная* [12]. Номенклатура для второй обычно стабильной конформации ($\theta \sim \pm 60^\circ$) также довольно разнообразна. Чаще всего она называется *скошенной* или *гош* (*gauche*, обозначения: *g*, *G*, Γ), а также *син-* [13], *свернутая*, *шахматная* [11]. Для различения зеркально-изомерных форм указывается знак вращения (g^+ , *g* или *g*, g') [14] или его направление (g_r , g_l от *right*, *left*).

Если имеется несколько заместителей, возможны разные подходы к обозначению конформаций. Например, положение двух одина-

ковых заместителей (Y) может быть указано по отношению к заместителю (X) у другого атома углерода (рис. 4.2).

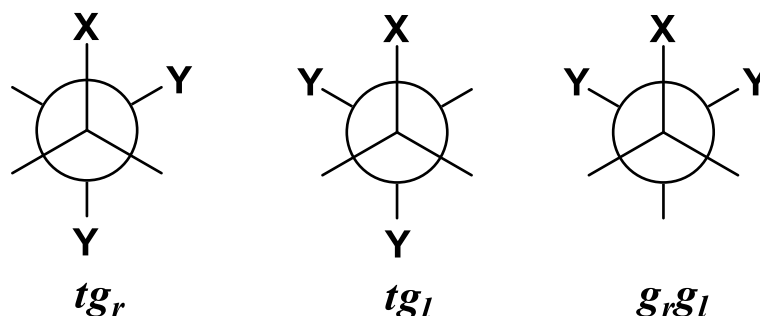


Рис. 4.2. Обозначения конформаций

4.2. Описание конформационно-подвижных систем

4.2.1. Кривая потенциальной энергии

Существование молекулы в виде какой-либо конформации или набора конформеров определяется изменением энергии в ходе конформационного процесса. Необходимо рассмотреть изменение потенциальной энергии в зависимости от торсионного угла θ , то есть потенциальную функцию внутреннего вращения в интервале $0-360^\circ$. Отсчет производится от условного нуля – конформационная энергия есть избыток энергии данной конформации по сравнению с минимальной. Основная характеристика функции внутреннего вращения – кратность, то есть сколько раз за полный поворот возникают тождественные конформации.

Простейшим примером является внутреннее вращение в молекуле этана. Потенциальная функция приведена на рис. 4.3.

Отсчет углов производится от заслоненной формы; экспериментальные и теоретические данные однозначно свидетельствуют, что энергетические минимумы соответствуют скрещенным конформациям $60, 180, 300^\circ$. Разница энергий минимума и максимума равна высоте потенциального барьера вращения (торсионного барьера) U , тормозящего переход из одного конформера в другой.

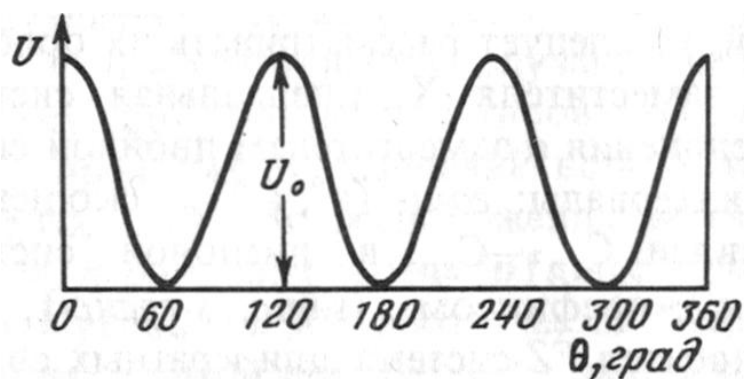


Рис. 4.3. Зависимость функций потенциальной энергии от угла внутреннего вращения этаноподобных молекул

Если принять широкое определение конформации как пространственной структуры, определяемой многими параметрами, то рассматривается поверхность потенциальной энергии в многомерном пространстве, описывающая энергию молекулы как функцию ядерных координат (в приближении Борна-Оппенгеймера). Для молекулы, содержащей N атомов, число независимых переменных равно $3N - 6$, так что даже для довольно простых молекул задача сложна. Поэтому выделение внутреннего вращения при проведении экспериментальных исследований, когда число уравнений, связывающих измеряемые величины с молекулярными параметрами, всегда существенно ограничено, представляется разумным.

Общий вид кривой потенциальной энергии определяется кратностью и симметрией групп, связь между которыми является осью внутреннего вращения. В аналитическом виде потенциальная энергия может самым простым образом быть описана периодической тригонометрической функцией. Сложная кривая потенциальной энергии одномерного вращения всегда может быть представлена разложением в ряд Фурье, причем это представление не связано с наличием сил, определяющих потенциал. Более подробную информацию можно найти в разделе 1.3. монографии «Конформационный анализ углеводов и их производных» [5].

4.2.2. Внутреннее вращение и термодинамические функции

Потенциальная энергия молекулы есть функция ее строения. Она включает энергии химических связей и взаимодействия валентно-несвязанных атомов, а также взаимодействия с растворителями. Реше-

ние задач структурной химии требует анализа именно потенциальной энергии. Величины U обычно получаются в результате теоретических расчетов. Однако прямое сопоставление их с опытом оказывается невозможным, так как потенциальная энергия не поддается экспериментальному определению.

Энергия 1 моля вещества при абсолютном нуле, то есть при условии, что все молекулы находятся на наинизших квантовых энергетических уровнях E_0 , включает потенциальную энергию и вклад кинетической энергии, связанный с движением атомов в молекуле – так называемую энергию нулевых колебаний с частотами ν_i .

В принципе кинетический вклад определим из спектроскопических данных, так что задача состоит в нахождении наилучшего приближения к U или E_0 тех термодинамических величин, которые достоверно можно определить из экспериментальных данных.

Все термодинамические функции выражаются с учетом так называемой статистической суммы (суммы по состояниям, функции разделения) Z , являющейся произведением сомножителей, относящихся к различным движениям, каждый из которых есть сумма больцманских членов.

Равновесия и скорости процессов определяются функциями, имеющими свойства потенциалов, – внутренней энергией E , энтальпией (теплосодержанием) H , изобарно-изотермическим потенциалом (свободной энтальпией или энергией Гиббса) G , изохорно-изотермическим потенциалом (свободной энергией Гельмгольца) A , энтропией S . Связи между ними устанавливаются уравнениями термодинамики и включают условия существования системы – давление p , объем V , температуру T . При этом внутренняя энергия включает потенциальную (совместно с энергией межмолекулярных взаимодействий, сольватации) и кинетическую энергию движения молекул внутри системы:

$$H = E + pV, \quad A = E - TS, \quad G = H - TS = E + pV - TS.$$

Отмечается, что при рассмотрении химических реакций предпочтительно описание разностей потенциальных энергий через ΔH , если нет существенных различий в сольватации, что для конформационных переходов – практически обязательное условие; кроме того, для изомеров вклады поступательного и вращательного движений почти компенсируются, так что в достаточно хорошем приближении

$$\Delta H = \Delta E_0 + \Delta E_{\text{колеб}} [15].$$

Величины термодинамических потенциалов вещества при данной конформации его молекул связаны с заселенностью этой конформации. Если число молекул, характеризующихся углом вращения θ (или иным конформационным параметром), есть N_θ , а в конформации, соответствующей абсолютному энергетическому минимуму, N_0 , то относительная вероятность равна

$$P_\theta = N_\theta / N_0 = \exp(-\Delta G_\theta / RT).$$

Физические параметры вещества при заторможенном внутреннем вращении должны соответствовать суммированию по конформациям пропорционально их заселенности во всей области изменения торсионного угла, которая задается распределением вероятностей P .

4.2.3. Поворотно-изомерное приближение

Альтернативой рассмотрению конформаций молекул во всем возможном интервале изменения параметров внутреннего вращения является представление вещества как смеси конечного числа конформеров с торсионными углами, соответствующими минимумам кривой или поверхности потенциальной энергии, т.е. поворотно-изомерное приближение. Однозначным доказательством именно равновесия дискретных стабильных конформеров служит то, что во многих случаях спектры веществ, особенно колебательные, представляют собой наложение двух или большего числа – в зависимости от количества компонентов равновесия – спектров, относящихся именно к структурам с различными торсионными углами. Обнаружение этого факта и было свидетельством самого существования явления поворотной изомерии. В спектрах ЯМР вследствие больших характеристичных времен появление подспектров происходит при более низких температурах.

При барьерах выше 10 кДж/моль потенциальные ямы достаточно круты для того, чтобы подавляющее большинство молекул имело конформации с двугранными углами в интервале $\pm 20^\circ$ от точки минимума. Торсионными колебаниями около нее обычно пренебрегают, и каждому конформеру приписывается пространственная структура с параметрами, соответствующими минимуму потенциальной энергии. Это приближение теряет физический смысл при барьерах ниже kT , но все же может быть использовано в качестве модели при описании сложных систем [14].

Величины торсионных углов в дискретных конформерах часто

принимаются, если нет более точных данных, стандартными, например, для связей между sp^3 -гибридизованными атомами – скрещенные конформации с $\theta = 60, 180, 300^\circ$ и т.д. При несимметричных барьерах обычны более или менее искаженные углы.

Проиллюстрируем равновесие конформационных изомеров на примере 1,2-дизамещенных этанов XCH_2-CH_2Y . Кривая потенциальной энергии молекулы (рис. 4.4, а) описывается рядом параметров [5]. Среди них один угловой θ_{sc} – торсионный угол в *син*-клинальных конформерах; величина θ_{ap} вследствие симметрии *анти*-перипланарной формы точно равна 180° . Энергетические параметры указывают разность свободных энергий стабильных конформеров ΔG и высоты максимумов двух типов: ΔG_1^\ddagger и ΔG_2^\ddagger . Если форма минимумов и максимумов определена, например, они строго косинусоидальны, величина θ_{sc} однозначно определяется энергетическими параметрами.

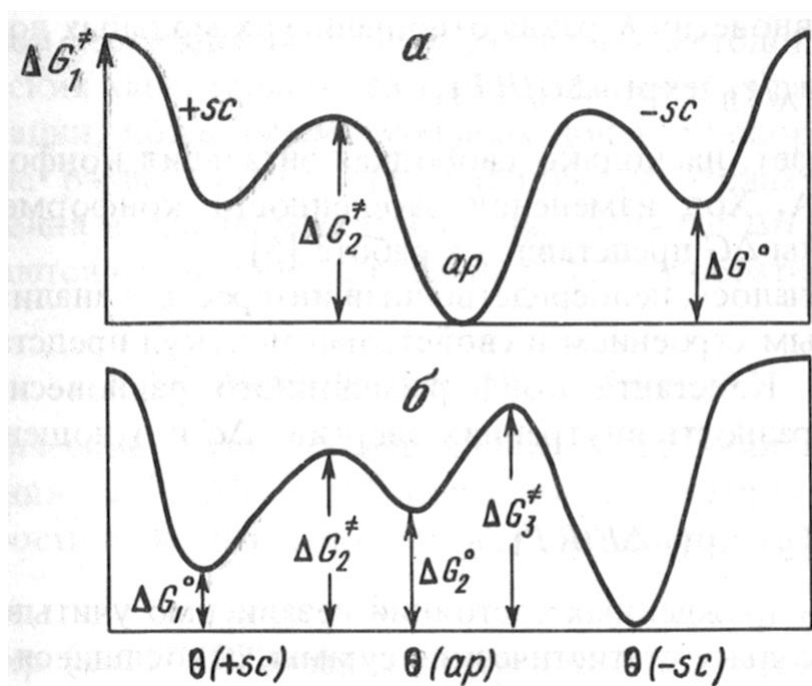


Рис. 4.4. Кривые потенциальной энергии молекул XCH_2-CH_2Y (а) и $X^1X^2X^3C-CH_2Y$ (б)

Отклонение *sc*-форм от стандартной геометрии хорошо изучено экспериментально, для 1,2-дизамещенных этанов типичен угол θ порядка 70° . В сложных молекулах взаимодействие нескольких процессов внутреннего вращения может привести к неожиданным результатам: так, кажущаяся совершенно симметричной молекула гексамети-

лэтана имеет конформацию по центральной связи, отличающуюся от строго скрещенной поворотом на 5° вследствие влияния конформационно-подвижных метильных групп [15]: следовательно, каждый минимум расщепляется на два, разделенных небольшим барьером.

Для несимметричных молекул описание конформационного равновесия требует уже большего числа параметров. Например, при трех различных заместителях у одного атома связи $C_{sp^3}-C_{sp^3}$ (рис. 4.4, б) должны быть определены структуры каждого из трех стабильных конформеров и пять энергетических параметров.

Хиральность полностью несимметрично замещенного атома обуславливает для этой молекулы существование в двух энантиомерных формах; их кривые потенциальной энергии зеркально симметричны. Если же оба атома, образующие ось вращения, хиральны, как, например, в молекуле $XYCH-CHXY$, возможны два диастереомера, *мезо*- и зеркально-изомерная пара *dl*, так что число различающихся конформеров возрастает до 9 (некоторые энергетически вырождены). В самом общем случае $X^1X^2X^3C-CY^1Y^2Y^3$ каждый из четырех диастереомеров *dd*, *dl*, *ld*, *ll* может существовать в трех скрещенных конформациях, и для полного описания необходимо знание 6 геометрических и 10 энергетических параметров (см. [16]).

Заселенность молекулами различных потенциальных ям определяется соотношением их свободных энтальпий (энергий Гиббса) ΔG .

В случае двух конформеров А и В, различающихся по своим свойствам, константа равновесия K равна отношению их мольных долей:

$$K = n_A / n_B = (g_A / g_B) \exp(-\Delta G / RT),$$

где ΔG показывает, насколько свободная энтальпия конформера В выше, чем энтальпия А.

4.2.4. Конформационные переходы

Описание переходов между конформационными изомерами возможно в различных терминологических системах. В частности, каждому пути наименьшей энергии отвечает ребро конформационного графа, вершины которого изображают минимумы энергии.

Внутреннее вращение, соответствующее потенциальной кривой или поверхности, не является единственной возможностью перехода между различными конформациями. Возможны туннельные, то есть подбарьерные, переходы в тех случаях, когда имеет место вырождение колебательных уровней.

4.3. Конформационные силы

4.3.1. Торсионные барьеры

Понимание природы барьера, а также взаимодействий, определяющих разности энергий конформеров, должно быть достигнуто в рамках теоретического конформационного анализа. Возможны различные подходы: прямые (общая энергия молекулы минимизируется по всем или некоторым параметрам структуры, хотя бы только по торсионному углу) и непрямые, в которых заключения делаются опосредованно, через теорию, связывающую внутреннее вращение с экспериментально измеримыми величинами [5]. Прямые подходы, в свою очередь, делятся на однородные, где используется только одна теоретическая схема (неэмпирические и полуэмпирические квантовые методы), и на неоднородные, в которых совокупность выводов строится на нескольких теоретических основаниях, квантово-механических и/или классических (молекулярная механика, электростатика).

Конформационная картина для какого-либо соединения в принципе может быть воспроизведена на основании достаточно строгих расчетов. Однако при анализе закономерностей в рядах соединений становится необходимым разбиение конформационного потенциала на составляющие различной природы, связанные с фундаментальными характеристиками молекулы в целом, разбиение ее отдельных фрагментов и взаимодействий между ними. Уровень такого разбиения может быть совершенно различным, и любой анализ, любое объяснение имеет смысл лишь в рамках используемой в данном конкретном случае модели.

Существует два основных подхода к нахождению причин возникновения торсионных барьеров – анализ энергетических вкладов и рассмотрение электронных эффектов в процессе внутреннего вращения, то есть изменения самой природы связи.

Полная энергия молекулы может быть представлена простейшим образом как сумма энергий взаимодействия ядер атомов (n) и электронов (e), а также вклада кинетической энергии электронов T :

$$E = U_{nn} + U_{ne} + U_{ee} + T.$$

Член U_{ne} выражает притяжение между электронами и ядерным остовом (аттрактивный), член $U_{nn} + U_{ee} + T$ выражает отталкивание (репульсивный). Вследствие преобладания тех или иных сил барьер является аттрактивным или репульсивным, однако результаты зависят от

используемого базиса. Важно понимать, что барьеры вращения всегда есть малые разности больших величин, которые не всегда удастся подчинить каким-то правилам и систематизировать.

Второй подход – описание барьеров вращения через распределение электронной плотности. Каждая связевая орбиталь в определенной степени смешивается с другими, и эта степень меняется в процессе внутреннего вращения. Такой подход удобен для интерпретации эмпирических и полуэмпирических закономерностей. В практическом конформационном анализе единственной реальной возможностью остается именно приписывание каждому типу связи определенного торсионного потенциала, не зависящего от природы заместителей у атомов, образующих связь, и находимого из простейших моделей, в которых данная связь имеет лишь водородные заместители. Все прочие конформационные силы – это взаимодействия валентно-несвязанных атомов.

4.3.2 Универсальные внутримолекулярные взаимодействия в конформационном анализе

Наиболее важными являются парные центральные взаимодействия ван-дер-ваальсового характера. Хотя физическая природа отдельных их составляющих может быть установлена, удобнее считать эти взаимодействия имеющими стерический характер, который определяется, прежде всего, размерами атомов. Предельным выражением такого подхода является разбиение всего интервала изменения конформационных параметров на «разрешенные» и «запрещенные», в которых моделируемые жесткими сферами атомы не могут быть размещены в пространстве. Это соответствует модели прямоугольной потенциальной ямы со стенками бесконечной высоты.

В более строгой форме рассматриваются энергии взаимодействий атомов в зависимости от расстояний между ними. Эти энергии могут быть представлены различными функциями, которые включают члены, описывающие силы отталкивания между атомами, в основе которых лежит принцип Паули, и силы притяжения дисперсионного характера. Наложение их дает энергетическую кривую, изменяющуюся по мере сближения атомов от нуля до некоторой минимальной величины при оптимальном расстоянии r_0 и затем резко возрастающую вследствие преобладания на малых расстояниях отталкивания. Оба члена – аттрактивный и репульсивный – представляются различными эмпирическими аналитическими функциями (см. литературу к главе 1 моногра-

фии [5]. В целом такой подход получил название «метод атом-атомных потенциальных функций», а в более общем виде – «молекулярная механика», поскольку математическая форма силовых полей заимствуется из классической механики. Невалентные парные взаимодействия чаще всего описываются потенциалом Леннарда-Джонса общего вида

$$U_{\text{вдв}} = \text{const} [(r_0 / r)^n - 2 (r_0 / r)^m],$$

где определяющим является отношение оптимального и реального расстояний между атомами (r_0 / r). Кроме ван-дер-ваальсовых взаимодействий включаются члены, описывающие отклонение от стандартных значений длин связей, валентных и торсионных углов.

Конечная структура ищется путем минимизации энергии по всем перечисленным переменным. Это не позволяет четко сформулировать влияние на конформацию тех или иных структурных изменений. Применительно к концепции ван-дер-ваальсовых взаимодействий решение проблемы найдено в работе [17]. В ней предложен метод расчета «предоптимальных» структур: рассчитывается энергия замещенной молекулы при сохранении геометрии исходного модельного незамещенного соединения без оптимизации по структурным параметрам (например, энергия молекулы метилциклогексана на основе геометрии циклогексана с металлической группой, ориентированной точно по замещаемой связи C–H). Это позволяет найти энергию напряжения только за счет введения заместителя. Наиболее развитые системы должны включать учет анизотропности (несферичности) атомов, которая проявляется во многих случаях.

Универсальными являются также электростатические взаимодействия, связанные с наличием избыточных зарядов или с асимметрией распределения заряда в молекуле. Обычно роль их в нейтральных молекулах мала по сравнению со стерическими факторами, но в последнее время электростатические взаимодействия в той или иной форме вводятся в молекулярно-механические модели.

При наличии некоторых группировок возникают взаимодействия, характерные, специфичные только для данной структуры. Прежде всего это сопряженные системы, в которых электроны делокализованы. Классический пример – система сопряженных двойных связей. Стабилизация планарных форм за счет перекрывания π -электронов хорошо известна, она обуславливает двукратный барьер внутреннего вращения.

4.4. Конформационные эффекты

Простые подходы удовлетворительны лишь при рассмотрении универсальных взаимодействий. Существенные отклонения от аддитивности наблюдаются при действии факторов, характерных для специфических ситуаций. Вследствие необходимости систематизации их широкое распространение получила концепция конформационных эффектов, подробное методологическое обоснование которой дано в работах Зефирова (см. [8] и [5]).

Понятие *эффект* неоднозначно – оно включает как результат действия каких-либо причин, так и определенное явление. В этиологическом [5] смысле термин прилагается к конформационным проявлениям любых взаимодействий (стерические, электростатические, поляризационные и т. п. эффекты). Чаще в конформационном анализе эффекты рассматриваются как специфические ситуации, относящиеся к тем или иным структурным фрагментам, конформации которых отличаются от ожидаемых на основании представлений самого общего, парадигматического уровня [18, с. 274]. Это феноменологическое [5] значение имеет, таким образом, относительный смысл, поскольку производится сравнение с некоторым стандартом. Причины различий, классифицируемых как *эффект*, могут при этом быть совершенно тривиальными. Например, *аллильное напряжение* $A^{1,2}$ и $A^{1,3}$ [5], отражающее предпочтительность псевдоаксиальной ориентации заместителей в аллильных положениях циклогексана или метиленициклогексана, в противоположность насыщенным аналогам имеет очевидно стерическую природу; тем не менее ситуация была выделена как характерная для определенного класса веществ, так что эффект может теперь считаться внутренне присущим данной структурной единице.

Количественный подход к описанию конформационных эффектов основывается на приписании каждой поворотной форме стандартной конформационной энергии E_0 , включающей члены, связанные с изменением геометрических параметров молекулы (длин связей, валентных и торсионных углов, расстояний между валентно-несвязанными атомами); иногда включается электростатический член. Все остальные вклады в реальную энергию данной конформации должны тогда быть отнесены за счет конформационных эффектов – выделяются аномалии по отношению к некоторому достаточно произвольно выбранному стандарту, т.е. эффекты оцениваются относительно.

Большинство известных конформационных эффектов введено именно как эффекты феноменологические, для описания специфического поведения того или иного класса веществ, первоначально без определенной теоретической трактовки. Предпочтительность аксиальной ориентации заместителей в аномерном положении тетрагидропиранового кольца в молекулах углеводов положила начало аномерному эффекту (см. [5]). Позднее в этот круг были включены неуглеводные тетрагидропираны и их аналоги, а нахождение общности с конформационными явлениями в ациклическом ряду позволило ввести понятие *обобщенный аномерный эффект*. Аналогичная устойчивость аксиального положения заместителей в других циклических системах вызвала введение *α -галогенкетонного эффекта* и подобных ему.

Напротив, неустойчивость *ар,ар*-конформации ацеталей получила название *эффект кроличьих ушей* на основании введенной для объяснения физической модели отталкивания диполей неподеленных электронных пар (НЭП) (см. [5]).

В целом предпочтительность *син*-клинальных ориентаций известна для ациклических соединений очень многих типов. Попытка обобщения этих фактов нашла свое выражение в концепции *гош*-эффекта, который применительно к производным углеводов определялся как «тенденция этанового фрагмента принять конформацию, которая имеет максимальное число *гош*-взаимодействий между соседними электронными парами и/или полярными связями». При этом взаимодействия ослабевают и ряду: НЭП–НЭП > НЭП–связь > связь–связь. Невозможность классического описания показана довольно убедительно; она нашла отражение в определении *гош*-эффекта как квантово-механического эффекта, который имеет место в 1,2-дизамещенном этановом фрагменте и вносит заметный вклад в стабилизацию *sc*-формы [8].

Мера конформационного эффекта – всегда вынужденно условная.

4.5. Влияние внешних условий на конформации молекул

Принципиальное влияние на положение конформационных равновесий, а в ряде случаев на структуру стабильных конформеров оказывают условия, в которых существует вещество. Учет температуры введен при рассмотрении термодинамики равновесий. Важный вклад вносят межмолекулярные взаимодействия, включая силы кристаллического поля. Наиболее общее явление – ананкомерное смещение при кристаллизации равновесия, существующего в газовой или жидкой фазе, в сторону одного конформера. Однако известны случаи реализации в кристаллической фазе различных структур. При намораживании из паров образуются метастабильные кристаллические модификации, при нагревании переходящие в обычные. Не исключена кристаллизация конформеров в различных модификациях (псевдополиморфизм). Наконец, возможно разрешенное в кристалле внутреннее вращение.

4.5.1. Сольвент-эффект

Влияние растворителя в конформационном анализе – предмет многих работ. Типы воздействия – универсальные и специфические (стехиометрические). Природа первых в принципе та же, что и внутримолекулярных взаимодействий – стерические и электростатические (включая дисперсионные) силы, однако возможно описание не только на молекулярном уровне, но и представление среды однородным континиумом. Учет универсальных взаимодействий подробно описан в работах [19, 20]. Рассчитываются энергии переноса каждого из возможных конформеров из газовой фазы в сольватирующий растворитель. В первом приближении учитывается взаимодействие диполя данного конформера с реактивным полем, возникающим при поляризации окружающей среды.

Общая идея стабилизации полярных форм с увеличением диэлектрической проницаемости приложима и к конформационной кинетике в рамках теории влияния растворителя на скорость реакции. Понижение энергии переходного состояния увеличивает константу скорости; условием этого является переходное состояние, которое более полярно, чем стабильные конформеры, и наоборот.

Специфические влияния на конформационные равновесия широко известны для растворителей, способных образовывать внутримолекулярные водородные связи, особенно если при этом происходит разрыв

такой связи в одном из конформеров. Дальнейшее усиление взаимодействия возможно при протонировании и комплексообразовании, в том числе с электролитами в растворах.

4.5.2. Влияние давления

Смещение конформационного равновесия в зависимости от давления исследовано недостаточно вследствие малой величины эффектов и экспериментальных трудностей. Оно определяется разностью мольных объемов конформеров ΔV , имеющей порядок лишь нескольких процентов [5].

Изменение мольного объема может происходить не только за счет смещения равновесия, но и при перманентном изменении торсионных углов. Так, на основании колебательных спектров было установлено, что в молекулах 1,2-дигалогенэтанов мольные объемы меняются в зависимости от давления приблизительно на 2 град/кбар, а молекула тритиана испытывает при повышении давления уплощение [5]. С другой стороны, изменение конформационных параметров при варьировании давления может происходить не только через мольный объем, но и путем изменения диэлектрической проницаемости, действующей через электростатику.

Наконец, давление может менять сольватационные процессы, в том числе и специфические.

4.6. Конформационный анализ и реакционная способность химических веществ

Конформационный анализ наряду с представлениями об электронных взаимодействиях составляет ту основу теоретической органической и физической органической химии, которая позволяет связать воедино пространственную структуру, реакционную способность и физические параметры молекул [5]

Движущей силой развития конформационного анализа служила в первую очередь необходимость объяснения и предсказания реакционной способности в зависимости от пространственной структуры. В этой области наметился ряд направлений. Пионерские работы Д. Бартона, опубликованные в 1950 г., способствовали интенсивному развитию анализа конформаций молекул, который ныне охватил практически все области органической химии. Именно Д.Бартону посвятили

свою фундаментальную монографию «Конформационный анализ» Э.Илиел, Н.Аллингджер, С.Энжиал и Г.Моррисон [9], до сих пор остающуюся настольной книгой исследователей, занимающихся установлением строения молекул. Хрестоматийной стала их фраза – «химик, не понимающий конформационного анализа, не понимает органической химии» [9]. Заметим, что к настоящему времени конформационный анализ органических молекул представляет собой весьма стройную систему взглядов [5, 21-31] с установленными общими закономерностями пространственной структуры основных классов органических соединений. Собственно, сама теория конформационного анализа (Нобелевская премия Д.Бартону и О.Хасселю за вклад в развитие конформационного анализа и его применение в органической химии, 1969 г.) была основана на соединениях углерода [9]. Следующий этап ее развития связан с анализом более сложных веществ – как органических, так и элементоорганических; прогрессу в области конформационного анализа способствовало и интенсивное практическое использование органических и элементоорганических соединений, повлекшее за собой необходимость целенаправленного синтеза веществ с заданными свойствами и установления их строения и тонких конформационных особенностей. В свою очередь, эти сведения были востребованы при изучении механизмов реакций и реакционной способности.

«Чистый» конформационный контроль протекания той или иной реакции наблюдается достаточно редко. Гораздо чаще в конформационном анализе изучается реакционная способность геометрических изомеров, моделирующих определенную конформационную ситуацию. Прежде всего это связано с синтезом соединений, в которых стабилизирующая группа (например, *трет*-бутильная группа или гетероциклический заместитель) в составе молекулы способна закрепить только один ее конформер. Большинство таких исследований выполнено на примере замещенных циклогексанов и их гетероаналогов. С разработкой методов синтеза молекул, имеющих высокие, порядка 100 кДж/моль, барьеры внутреннего вращения, появилась возможность анализировать различие химической реакционной способности реальных изолированных конформеров. Первые примеры были представлены амидами и ди-*трет*-бутилари́лкарбинолами.

Еще одна область, связывающая конформационный анализ и реакционную способность, – закономерности реагирования систем, находящихся в подвижном равновесии.

Последний аспект связи реакционной способности и конформационного строения – соотношение их в определенных рядах соединений, а именно связь конформационных параметров и констант заместителей.

Специфической разновидностью химического реагирования веществ является их биологическая активность. Влияние на нее конформационного строения выражено особенно ярко, поскольку сама возможность реагирования определяется жесткими требованиями к расположению в пространстве на основе принципа комплементарности активного центра и действующего вещества [32-34]. Установление стерических характеристик активных центров, которые не поддаются прямому определению, на основе экспериментально или теоретически найденных стабильных конформаций малых комплементарных молекул является одним из основных методических приемов.

Например, в случае адренергических катехоламинов для взаимодействия с α -адренорецептором считается необходимым расположение аммонийного атома азота в 1.2-1.4 Å над плоскостью ароматического цикла при расстоянии от центра его 5.1-5.2 Å, а также определенная локализация атома кислорода [32]. Таким образом, должна существовать «биологически активная» конформация молекулы, в которой она входит в комплекс с рецептором. Для выбора такой конформации сравниваются данные о пространственных структурах активных и не проявляющих биологического действия молекул (например, [143]).

ГЛАВА 5

ПРИМЕНЕНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ, ЭЛЕКТРО- И МАГНИТООПТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Электрические, электро- и магнитооптические методы нашли широкое применение в решении задач строения и физических свойств молекул различных классов.

5.1. Проявление внутримолекулярных электронных и конформационных эффектов в электрических свойствах молекул

Конфигурация и конформация молекул [9] обуславливают стерические условия протекания химических реакций и в значительной мере определяют химическое поведение веществ. Устойчивые конформации молекул могут формироваться под влиянием сильных внутримолекулярных электронных взаимодействий (например, эффектов сопряжения, трансаннулярных, аттрактивных взаимодействий и т.д.). Как уже отмечалось выше, полярность и поляризуемость являются фундаментальными свойствами как молекулы в целом, так и отдельных связей.

Поскольку молекула представляет собой систему электрических зарядов – положительных, носителями которых являются ядра атомов, и отрицательных, присущих электронным оболочкам, наиболее важная информация об ее строении и свойствах может быть получена при рассмотрении взаимодействия молекулы с внешним электрическим полем – статическим или переменным. Такие взаимодействия находят выражение в колебательных и микроволновых спектрах, характеристиках распространения света в среде, поляризации диэлектриков. Методы дипольных моментов и эффекта Керра, хорошо зарекомендовавшие себя в конформационном анализе молекул, тесно связаны между собой тем, что определяемые параметры обусловлены несимметричностью распределения электронов в молекуле и проявляются в особенностях поведения веществ во внешнем электрическом поле.

Основы метода дипольных моментов изложены в широко известной монографии Минкина [3]. В монографиях Верещагина [4, 35] описано применение эффекта Керра и релеевского рассеяния света для установления пространственной структуры молекул, обобщены и систе-

матизированы результаты экспериментальных определений эллипсоидов поляризуемости молекул и связей, дано их теоретическое обоснование, а также дана методика комплексного анализа совокупности экспериментальных данных.

Все разнообразие конформационных явлений в конечном счете определяется, во-первых, свойствами связей, составляющих молекулу, и, во-вторых, их взаимным расположением, то есть электронными и пространственными эффектами. В свою очередь, свойства связей зависят от взаимодействия несвязанных атомов в молекуле, которое, как известно, может иметь различный характер: донорно-акцепторное взаимодействие (вплоть до образования новой химической связи), индуктивный эффект и эффекты сопряжения. Наличие взаимодействия несвязанных атомов в молекуле может быть установлено по отклонению аддитивных сумм по атомам и связям таких физических свойств, как дипольный момент (μ), константа Керра (mK , KK), молекулярная рефракция (MR) и молекулярная анизотропия поляризуемости (γ^2), определяемая по степени деполяризации релеевского светорассеяния.

Рассмотрим проявление внутримолекулярных электронных и конформационных эффектов в электрических свойствах молекул на некоторых примерах для органических и элементоорганических соединений, которые приведены в монографии [36].

5.1.1. Координационные взаимодействия

Применительно к соединениям, в которых осуществляется донорно-акцепторное взаимодействие, приводящее к образованию координационной связи, общеизвестным фактом является неаддитивность молекулярных моментов [3, 37, 38].

Прирост дипольных моментов объясняют образованием в значительной степени поляризованной донорно-акцепторной связи. Исследование полярности аминов, фосфинов, арсинов, их оксидов и тиооксидов [36] позволило расположить эти соединения в следующий ряд по убыванию молекулярных моментов (в Д): Me_3AsS (5.35) > Me_3AsO (5.11) \cong Me_3NO (5.03) > Me_3PO (4.39) > Me_3P (1.19) > Me_3As (0.86-1.10) \cong Me_3N (0.86). Это сравнение экспериментальных величин дипольных моментов наглядно показывает, что образование координационных связей сопровождается значительным повышением полярности молекул (на 3-4 Д). Разность моментов соответствующих молекул с трех- и

четырёхкоординированным элементом характеризует в данном случае полярность координационных связей. Дипольный момент связи N→O в окиси триметиламина составляет ~ 4.2 Д. Эта величина значительно меньше рассчитанной для структуры с полным разделением зарядов (6.5 Д) [36], что свидетельствует о неполном переносе электрона на *p*-орбитали кислорода. В [36] проиллюстрировано изменение осей молекулярного эллипсоида поляризуемости при образовании координационной связи (табл. 1). Как видно, координационные связи характеризуются существенной анизотропией поляризуемости при первоначальном предположении об изотропности НЭП [39].

Таблица 1

Параметры поляризуемости некоторых координационных связей

Связь	$\bar{b}, \text{\AA}^3$	$b_L^*, \text{\AA}^3$	$b_T^{**}(=b_V), \text{\AA}^3$	b_L / b_T
N→O	1.70	2.10	1.50	1.40
P=O	1.70	2.00	1.50	1.30
P=S	4.90	7.00	3.90	1.80
As=O	2.90	3.40	2.70	1.30
As=S	6.40	8.40	5.40	1.60

* b_L – поляризуемость вдоль связи

** b_T – поляризуемость перпендикулярно связи

Для соединений с семиполярными связями хорошо известна и неаддитивность молекулярных рефракций [39]. Таким образом, исследование, проведенное Ле Февром с сотрудниками, показывает, что ДМ и анизотропия поляризуемости молекул чрезвычайно чувствительны к любому перераспределению электронной плотности и могут служить хорошим средством изучения целого ряда эффектов, связанных с донорно-акцепторным взаимодействием. В работе [40] приведены полярность и поляризуемость кратных связей фосфора (P=O и P=S) в зависимости от типа заместителя (табл. 2), из которых также следует, что эти величины весьма чувствительны к окружению у атома фосфора, вследствие чего при анализе ДМ и КК желательно рассмотрение всей совокупности связей [40].

Таблица 2

Дипольные моменты (m) и анизотропия поляризуемости (b_L , γ) кратных связей фосфора в соединениях типа $Y\text{PX}_3$

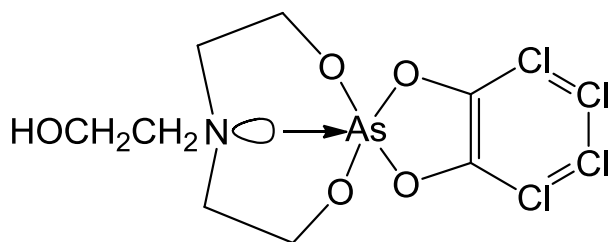
X	P=O			P=S		
	m , Д	b_L , Å ³	γ , Å ³	m , Д	b_L , Å ³	γ , Å ³
Me	3.40	2.00	0.50	3.88	7.00	3.10
Cl	3.13	2.54	1.52	2.03	7.88	5.16
OR	2.95	2.19	0.81	2.62	6.72	3.26
NMe ₂	3.27	3.36	2.60	3.19	7.66	4.68

Осуществлено неэмпирическое исследование молекул Se=PH_3 , S=PH_3 и O=PH_3 (см. ссылку в [36]). Объяснено понижение суммарного дипольного момента молекул в этом ряду и обратная закономерность в галогензамещенных молекулах. Найдено, что присоединение фтора к фосфору усиливает π -связь P=Y ($\text{Y} = \text{O}, \text{S}$), однако термодинамическая стабильность при этом снижается.

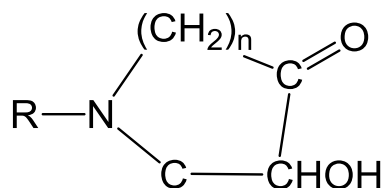
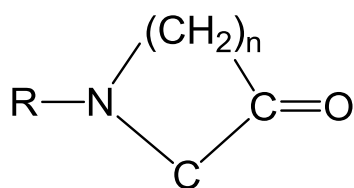
Обобщению и систематизации данных о применении метода дипольных моментов к исследованию соединений донорно-акцепторного типа посвящены монографии [3, 37, 38, 41] и обзоры (например, ссылки в [36]).

5.1.2. Трансаннулярные взаимодействия

Донорно-акцепторное взаимодействие с образованием координационной связи в молекуле возможно также между двумя атомами, которые удерживаются в положении, благоприятном для внутримолекулярного взаимодействия. Для циклических молекул такое взаимодействие называется *трансаннулярным* [22]. Трансаннулярные взаимодействия особенно заметны в тех соединениях, где в цикле противостоят друг другу звенья, имеющие электрофильный и нуклеофильный характер, например

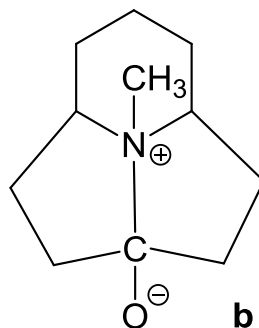
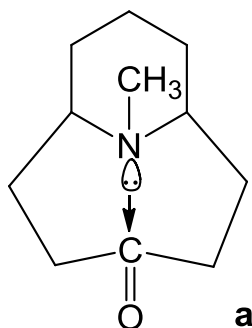


Проведенные еще в 1950-ые годы обширные исследования Леонарда с сотрудниками [36] аминокетонов и аминокислот методом ИК спектроскопии позволили сделать вполне определенный вывод о наличии в соединениях с $n = 3$ трансаннулярного взаимодействия $N \rightarrow C(O)$.



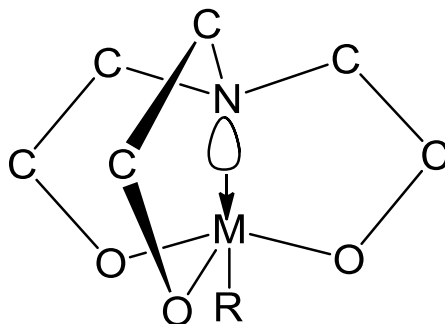
Для элементоорганических соединений подобные работы появились на десятилетие позже в связи с опубликованием результатов по синтезу соединений, пространственная и электронная структура которых не могла быть описана без привлечения подобных воззрений.

Наличием поляризованной трансаннулярной связи $N \rightarrow C$ [36] объяснен прирост экспериментального ДМ аминокетона (а) на 1.3 Д по сравнению с рассчитанной величиной. Трансаннулярное взаимодействие амино- и кетогрупп сопровождается неполным переносом заряда, так как $\mu_{\text{эсп}}$ (4.87 Д) значительно меньше ДМ (11 Д), рассчитанного для биполярной структуры (b).



К настоящему времени достаточно подробно изучены внутримолекулярные трансаннулярные взаимодействия в триэтаноламинных производных бора и кремния. В работе [43] предложено общее назва-

ние этому классу соединений: атраны – силатраны ($M = Si$), боратраны ($M = B$), ферратраны ($M = Fe$), фосфатраны ($M = P$), арсатраны ($M = As$), ванадатраны ($M = V$) и т.д.



Относительно высокая стабильность боратранов, небольшая скорость нейтрализации их хлорной кислотой, отсутствие взаимодействия с иодистым метилом в отличие от триэтанол-амин позволили заключить, что наличие в молекуле одновременно с атомом азота атома бора понижает доступность НЭП азота в результате образования трансаннулярной связи $N \rightarrow B$ в «триптихоподобной» структуре этих соединений [44].

Исследование ДМ боратранов показало их чрезвычайно высокую полярность (6-8 Д), что объяснено наличием в них поляризованной трансаннулярной связи $N \rightarrow B$ [42, 43]. Действительно, векторный расчет ДМ боратрана без учета связи $N \rightarrow B$ дает величину 2.8 Д [44], что гораздо меньше $\mu_{\text{эксп}}$ (8.8 Д) этого соединения. Наличие трансаннулярного взаимодействия в боратранах подтверждено данными рентгенографических [45-47] и спектральных (например, [44]) исследований.

Наиболее изученными среди атранов являются производные кремния. В первую очередь это было обусловлено, вероятно, тем, что силатраны более интересны и перспективны в силу их специфической (а часто и уникальной) биологической активности [48]. Кроме того, в отличие от многих других атранов, силатраны обладают большей растворимостью, что важно при физико-химических исследованиях. Высокие значения дипольных моментов (5.3-7.1 Д) 1-замещенных органилсилатранов [48] были идентифицированы как свидетельство почти полного переноса электрона от атома азота к атому кремния. Однако позже на основе критического анализа векторно-аддитивного расчета дипольных моментов силатранов [49, 50] с использованием данных РСА для этих соединений авторами сделан вывод об ошибочности такого представления. Полярность связи $N \rightarrow Si$ в 1-метилсилатране неве-

лика (1.38 Д), что соответствует переносу заряда от атома азота к атому кремния примерно в $0.1 \bar{e}$. Многочисленные работы школы академика Воронкова М.Г. и его учеников, а также работы других исследователей (например, ссылки в [36]) подтвердили этот вывод.

Что касается природы связи $N \rightarrow Si$ в силатранах, то к настоящему времени считается более признанной модель трехцентровых четырех-электронных (гипервалентных) связей $X-Si \leftarrow N$, которая, несмотря на ряд очевидных допущений, более реалистично описывает электронную и пространственную структуру силатранов, по сравнению с широко распространенной в 70-80-е годы прошлого века гипотезой о sp^3d -гибридизации атома кремния. Об этом же свидетельствуют и современные теоретические расчеты. Тем не менее, несмотря на возросшие возможности квантово-химического изучения этой проблемы, по-видимому, ее нельзя считать окончательно решенной, поскольку до сих пор существуют разные точки зрения. Так, в работе [51] методами DFT B3LYP/6-311+G** и *ab initio* MP2(full)/6-311G** показано, что аттрактивное взаимодействие $(R)X \leftarrow N$ обусловлено донированием НЭП атома азота на разрыхляющую орбиталь $\sigma^*(XR)$. Об аналогичном взаимодействии $Y \leftarrow O$ ($Y = N, P, As, Sb$ и Bi) идет речь и в работе [52] (методы DFT и B3LYP).

Посмотрим, как обстоят дела с трансаннулярными взаимодействиями в фосфорорганических соединениях. Анализ фосфатранов [36] методом рентгеноструктурного анализа показывает, что в $S=P(OCH_2CH_2)_3N$ и в $H_3BP(OCH_2CH_2)_3N$ расстояние $N \cdots P$ также меньше суммы ван-дер-ваальсовских радиусов (3.4 \AA), однако трансаннулярное взаимодействие $N \rightarrow P$ в этих молекулах не обнаружено. Оно существует лишь в полярных системах типа $[HP(OCH_2CH_2)_3N]^+[BF_4]^-$ ($N \cdots P 1.986 \text{ \AA}$) и $[Ph_3CP(OCH_2CH_2)_3N]^+[BF_4]^-$.

Авторы работ [53, 54] полагают, что необходимым условием для осуществления трансаннулярного взаимодействия $N \rightarrow P$, помимо благоприятного пространственного расположения этих атомов, является присутствие у атома фосфора заместителей со значительным поляризующим эффектом, например, H^+ , Ph_3C^+ или атомов F в молекуле. Только в этих случаях достигается необходимая электронодефицитность атома фосфора, достаточная для генерации связи $N \rightarrow P$. Эти экспериментальные данные подкреплены квантово-химическими расчетами [55]. Своеобразие пространственного строения (включая укорочен-

чение расстояния $N \rightarrow P$) и химических свойств (например, резко пониженная основность атома азота) аналогичных систем, хорошо объясняется внутримолекулярными стерическими и электронными эффектами.

Таким образом, из приведенных примеров следует, что трансаннулярное связывание (при всей сложности механизма его образования) не является прерогативой только классических органических систем или только элементоорганических соединений. Теоретически оно может возникнуть в молекуле в случае, если ее донорный и акцепторный центры расположены в благоприятной для осуществления этого взаимодействия конформации. Однако это условие является необходимым, но недостаточным для его реализации – помимо благоприятного пространственного расположения донорного и акцепторного центров необходимо наличие у элемента (фосфора, кремния, углерода либо других элементов) заместителей со значительным поляризирующим эффектом. Только в этих случаях достигается необходимая электродефицитность элемента, достаточная для генерации трансаннулярной связи. Так, трансаннулярные взаимодействия $N \rightarrow P$ или $N \rightarrow Si$, или $P \rightarrow Si$ не обнаружены в 1,3,2,6-диоксасилафосфоцинах с P^{III} и P^{IV} и в 1,3,2,6-диоксасилаазациклооктанах [56, 57] несмотря на благоприятную конформацию «короны» для их осуществления. Об этом свидетельствует отсутствие экзальтации ДМ, а также данные ЯМР спектроскопии и теоретических расчетов.

5.1.3. Дипольная индукция

Точно так же, как наличие в молекуле трансаннулярного взаимодействия находит свое отражение в нарушении принципа аддитивности, так и наличие в молекуле сильных диполей, например, в ряду галлоидметанов и *орто*-дизамещенных бензолов понижает экспериментально определенные ДМ по сравнению с вычисленными по векторно-аддитивной схеме. Это объясняется изменением моментов связей в результате наложения дополнительных составляющих, индуцированных сильными диполями.

Существует два принципиальных подхода к количественной оценке индукционного влияния полярных групп. Расчет индукционного эффекта в системе из нескольких диполей проводят путем рассмотрения непосредственного воздействия диполя на поляризуемую связь через пространство, или так называемым индукционным механизмом с передачей эффекта по цепи атомов. Подробный обзор способов учета

индукции и их различных модификаций приведен в работе [58], а также в фундаментальных монографиях Верещагина [59, 60], в которых с энциклопедической точностью прослежена история вопроса от Бутлерова и Марковникова до современных квантово-химических подходов, а также впервые в мировой литературе обобщены и проанализированы индуктивные константы заместителей. Рассмотрены вопросы, касающиеся общих принципов анализа эффектов заместителей, и методы количественного описания индукции в рамках корреляционного анализа или на основании электростатических моделей. Сопоставление и критический анализ механизмов передачи индукции по цепи атомов и непосредственно через пространство позволило автору [59, 60] дать характеристику индуктивному эффекту как комплексу внутримолекулярных взаимодействий электростатического характера. Здесь мы хотим лишь подчеркнуть, что полярность, поляризуемость и ее анизотропия зависят от индуктивных взаимодействий, обуславливая отклонение этих свойств от аддитивности.

Комплекс данных о стерических закономерностях электронных взаимодействий наиболее общего вида – индуктивного эффекта – привел к выводу о стереодетерминированном полевым электростатическом механизме его распространения [59]. Это позволило обратиться к анализу орбитальных взаимодействий с делокализацией электронной плотности в геминально замещенных гетероатомных и ароматических производных. Эти взаимодействия обладают ярко выраженными пространственными характеристиками: оптимальным является *анти-перипланарное* расположение неподеленной электронной пары и акцепторной связи в случае взаимодействия n, σ^* , что ведет, например, к неэквивалентности связей в трихлорметоксигруппе за счет взаимодействия НЭП кислорода и разрыхляющих орбиталей связей C–Cl. Исследованы различные случаи конкурентных гиперконъюгационных орбитальных взаимодействий с участием n - и π -доноров, σ^* - и π^* -акцепторов, и показано, что во всех случаях эффект определяется соотношением геометрических и энергетических характеристик системы, в которой имеет место делокализация по механизму сверхсопряжения.

5.1.4. α -Эффект

Исследование конформаций циклических хлорфосфитов [22] и хлорарсенитов [61] методами ДМ и КК обнаружило проявление взаимного влияния атомов галогена и кислорода. Оно приводит к изменению электрических параметров связей атома фосфора и мышьяка и к существенному отличию их от параметров связей в соответствующих симметричных соединениях. Исходя из данных по поляризуемости связей мышьяка в бромарсенитах, авторы работы [84] полагают, что взаимодействие типа α -эффекта в этих соединениях сильнее, чем в хлорарсенитах. В вышеприведенных работах [22, 61] предложен удобный метод одновременного определения исходных параметров связей и конформаций в системах, где проявляется взаимное влияние геминальных атомов, без непосредственного количественного учета этого взаимодействия, что весьма сложно.

α -Эффект в системе Cl–Y–M также предложено рассматривать как взаимодействие непосредственно через поле атома M и электронов связи Cl–Y. Взаимодействие типа α -эффекта очень характерно для соединений кремния. Экспериментально он проявляется в понижении электронной плотности на атоме в α -положении к кремнию (см. [36], которое обнаруживается по данным ИК и ЯКР спектров, а также исследованию основности. Величина вклада этого взаимодействия в распределении p_σ -электронов атома Cl определяется прежде всего зарядом атома M (или его электроотрицательностью) и взаимной ориентацией связей C–Cl и C–M (M = Si, Ge, Sn и др.). Все сказанное относится не только к кремнийорганическим соединениям (КОС), но и ко всем другим, содержащим группировки X–Y–M (X, Y, M – любые атомы), в том числе, к соединениям ряда $XX'P(O)Cl$, $XX'P(S)Cl$, $XX'PCl$.

5.1.5. Сопряжение и его влияние на электрические свойства молекул

В ряду ненасыщенных систем взаимное влияние атомов в молекуле проявляется в виде эффектов сопряжения. Степень его характеризуется отклонением реальных молекулярных параметров от вычисляемых по аддитивной схеме. Первоначально она выражалась «мезомерными моментами» (μ_m) – разницей ДМ алифатических и ароматических производных. Значения их приведены в монографии [3]. При учете влияния на моменты связей гибридизации атомов роли индукции

$$\mu(\text{Alk-X}) - \mu(\text{Ar-X}) = \mu_m + \mu_{i\pi} + \Delta\mu_i + \Delta m(\text{C-H}) + \Delta m(\text{C-X})$$

второе слагаемое характеризует π -индуктивный эффект, третье – разницу индуцированных в алкильном и арильном радикале моментов, два последних – влияние гибридизации углерода. Хотя предпринимались попытки учесть каждое из слагаемых, очевидно, что точно влияние сопряжения на дипольный момент таким образом не может быть учтено; во всяком случае разделить μ_m и $\mu_{i\pi}$ не представляется возможным. Более удобный путь представляет сравнение сопряженных фенильных соединений и тех, в которых сопряжение нарушено объемистыми *орто*-заместителями в фенильном ядре [3]. Не могут быть описаны в рамках аддитивной схемы и экспериментальные константы Керра, например, для ряда *пара*-замещенных селеноанизолов [36]. Кроме того, наблюдается закономерное отличие ДМ монозамещенных бензолов от значений моментов аналогичных производных других ароматических соединений. Совершенно очевидно, что такая ситуация является следствием неодинакового сопряжения заместителя с различными ароматическими системами.

В том случае, если заместители различного типа ($-M$ и $+M$) связаны друг с другом непосредственно или примыкают к сопряженным положениям π -электронной системы, наблюдается эффект прямого полярного сопряжения. При этом происходит смещение электронной плотности в направлении от донорного заместителя к акцепторному, что обуславливает ряд особенностей подобных систем. Наблюдается неподчинение правилу аддитивности молекулярных рефракций, дипольных моментов, констант Керра, появляются специфические полосы в УФ спектрах.

Исследование анизотропии поляризуемости широкого ряда *пара*-замещенных нитробензолов и диметиланилинов [36] обнаруживает экзальтацию поляризуемости, причем направлена она по оси 1,4 и совпадает с направлением b_1 . Установлена линейная зависимость приведенной поляризуемости $b_1/\Sigma b_i$ с моментами взаимодействия для *пара*-замещенных нитробензолов, которые характеризуют перенос электронной плотности с донора на акцептор. Моментом взаимодействия называется векторная разность между экспериментальной и вычисленной величинами:

$$\bar{\mu}_{\text{вз.}} = \bar{\mu}_{\text{эксп.}} - \bar{\mu}_{\text{выч.}}$$

О наличии прямого полярного сопряжения в нитробензолах свидетельствует также линейная корреляция между $b_1/\Sigma b_i$ и разностями электрофильных констант заместителей σ^+ и констант Тафта σ° , то есть величинами, которые непосредственно характеризуют прямо полярное сопряжение. Кроме того, наблюдается перераспределение осей эллипсоида поляризуемости сопряженной системы, перпендикулярных направлению переноса электронов.

Таким образом, момент взаимодействия ($\mu_{вз}$) несет весьма ценную информацию о природе эффектов сопряжения. Найденные $\mu_{вз}$ для ряда *пара*-замещенных сульфофторидов (*p*-FSO₂C₆H₄X) свидетельствуют о прямом полярном сопряжении сильных донорных *пара*-заместителей с электрофильной сульфофторидной группой.

Типичным для серы является электронодонорное взаимодействие с включением НЭП серы в общую π -систему (например, *пара*-нитротиоанизоле [3]). Методами дипольных моментов и констант Керра изучена связь конформаций с характером внутримолекулярных электронных взаимодействий в ароматических дисульфидах и диселенидах. Найденные конформации находятся в соответствии с предположением о том, что атомы сера и селена взаимодействуют с *пара*-заместителями через ароматическую систему. В некоторых арилвинилсульфидах и арилвинилселенидах планарная конформация также стабилизирована сопряжением, охватывающим обе π -электронные системы и заместители в *пара*-положении кольца [36].

Аналогичный вывод о наличии сопряжения можно сделать и для ФОС, в частности, для соединений двухкоординированного фосфора [62]. Несмотря на многолетнюю дискуссию, в дифосфобутадиене, по видимому, имеет место прямое полярное сопряжение донорных диметиламиногрупп с акцепторной бис(триметилсилильной) группировкой через систему связей $-P=C-C=P-$ [36]. Такой вывод сделан на основании комплекса методов (РСА, дипольные моменты, спектроскопия ЯМР, современные квантово-химические расчеты разных авторов). Хотя степень такого взаимодействия, конечно же, значительно меньше, чем в классических органических системах. Конкретно в дифосфобутадиене экспериментальный дипольный момент вдвое превышает вычисленный по векторно-аддитивной схеме, то есть наблюдающаяся экзальтация ДМ не может быть объяснена без привлечения концепции прямого полярного сопряжения между донорным и акцепторным цен-

трами через систему кратных связей с участием атомов фосфора.

Полярность и поляризуемость связей одно- и двухкоординированного фосфора, и электронные взаимодействия в соединениях фосфора низкой координации подробно представлены в работах [62, 63]. Так, сопоставление полярности и поляризуемости связей $P\equiv C$, $C\equiv C$ и $C\equiv N$ свидетельствует об их неформальном родстве – электронная природа этих связей одинакова, они построены по «классическому» принципу ($1\sigma + 2p_{\pi}p_{\pi}$). Однако существуют и существенные различия: полярность связей $P\equiv C$ и $C\equiv N$ противоположна, поляризуемость связи $P\equiv C$ существенно выше, чем связей $C\equiv C$ и $C\equiv N$, слабее в фосфаалкинах и степень $p_{\pi}p_{\pi}$ -перекрывания. Это, в свою очередь, находит проявление в ряде физико-химических свойств фосфаалкинов, алкинов и нитрилов и приводит к различиям в реакционной способности: порядке присоединения электрофильных и нуклеофильных реагентов, направления реакций комплексообразования [62, 64]. Подчеркнем, что определяющая роль в стабилизации соединений однокоординированного фосфора принадлежит стерической защите кратной связи $P\equiv C$.

Несколько иная ситуация в соединениях P^{II} . Определение базовых параметров полярности связей двухкоординированного фосфора позволило авторам [62, 63] в полной мере применить метод дипольных моментов для изучения особенностей пространственного и электронного строения широкого ряда производных P^{II} .

Особенностью этих соединений (фосфаалкенов $RP=CR^1R^2$, фосфазенов $R^1P=NR^2$, дифосфенов, арса- и стибифосфенов $R^1P=ER^2$ ($E = P, As, Sb$)) является их исключительная чувствительность к модификации фрагментов у кратной связи $P=E$, отражающаяся на стабильности и химическом поведении веществ. Варьирование и перенос от атома фосфора к атомам углерода и азота связи $P=E$ ($E = C, N$) заместителей, способных к n, p_{π} , p_{π}, p_{π} -сопряжению и существенно различающихся по объему, моделировали ситуации, в которых стабилизация соединений осуществлялась не только путем стерической защиты кратной связи, но и за счет электронных эффектов с ее участием. Отметим, что электронная структура связей с участием двухкоординированного фосфора исключительно лабильна и, в зависимости от заместителей, направление дипольного момента той же связи может меняться, то есть атом фосфора может быть как положительным, так и отрицательным концом диполя. Это находит свое проявление в химических свойствах по-

добных систем (например, в реакциях присоединения к ним нуклеофильных реагентов).

На основе созданной шкалы полярности связей фосфора низкой координации [62-64] проведено систематическое исследование особенностей пространственного и электронного строения соединений P^{II} при широком варьировании заместителей (структурные типы $N-C=P$, $O-C=P$, $Hlg-C=P$, $Si-C=P$, $C-P=C$, $N-P=C$, $O-P=C$, $Hlg-P=C$, $Si-P=C$, $C-P=N$, $N-P=N$, $O-P=N$, $Hlg-P=N$). Установлена значительная роль в стабилизации этих соединений (наряду со стерической защитой кратной связи $P=E$ и в соответствии с литературными РСА и ЯМР данными) внутримолекулярных электронных взаимодействий. На основе совместного анализа данных по полярности и поляризуемости, полученных для олефинов, иминов, ацетиленов и нитрилов со связями $C=C$ и $C=N$, $C\equiv C$ и $C\equiv N$ и их гетероаналогов с π -связями $P=C$, $P=N$ и $P\equiv C$ показано существование неформального сходства между этими классами соединений, которое проявляется в подобии их конформационного строения.

Особенно интересно, что в стабилизации производных двухкоординированного фосфора помимо стерической защиты кратных связей могут приобретать значение даже такие слабые (с точки зрения классических ненасыщенных систем) электронные взаимодействия, как n, σ^* -взаимодействия (например, в галогениминофосфинах [36] или σ, σ^* -гиперконъюгация (в соединениях ряда $R-P=CHNlg_2$ [36]), о чем свидетельствуют результаты совместного анализа полярных свойств этих молекул, данных по РСА и спектрам ЯМР ^{35}Cl . Гиперконъюгационные n, σ^* -взаимодействия в соединениях двухкоординированного фосфора ведут к отрицательной экзальтации вычисленных и экспериментальных ДМ. Как показано выше, для соединений P^{II} вообще характерны электронные взаимодействия, которые достаточно редко оказывают существенное влияние на стабилизацию классических ненасыщенных систем, хотя между ними и существует формальное сходство. Постоянно возрастающие возможности квантовой химии, вероятно, помогут пролить свет на сложные проблемы в этой области.

Уместно упомянуть здесь работу [65], в которой авторы совершенно справедливо обращают внимание химиков на недостаточность только «структурного подхода» к проблемам сопряжения. Необходима еще близость орбиталей по энергии и такое распределение π -

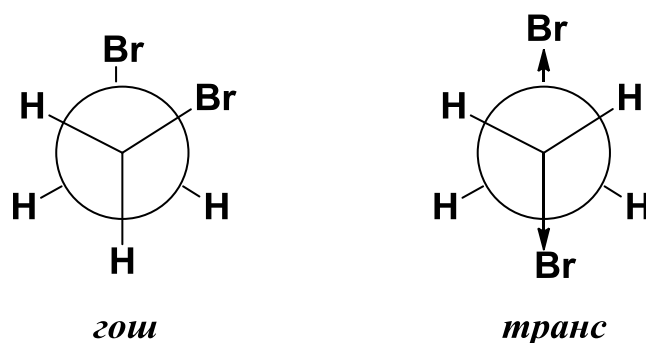
электронной плотности на них, которое бы способствовало их перекрыванию. Всем это хорошо известно, однако два последних условия зачастую игнорируются, а первому – придается абсолютный характер. По-видимому, следует обратить также внимание на работы [66-69] по неэмпирическим расчетам производных этилена ($X-CH=CH_2$, где $X = F, Cl, Br, Me, CH_2Me, CH_2F, CHO$) и молекул ряда CH_3COX ($X = F, Cl, Br, Me$), в которых утверждается, что распределение электронной плотности в них не является результатом p, π -сопряжения между НЭП гетероатома X и π -электронов связей $C=C$ и $C=O$.

5.1.6. Проявление конформационных эффектов в полярности и поляризуемости молекул

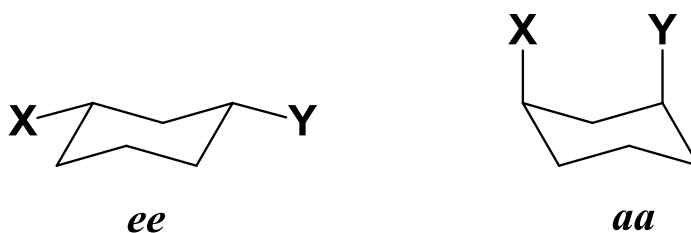
Приведенные примеры показывают, каким образом внутримолекулярные взаимодействия влияют на распределение электронной плотности в молекуле, то есть на ее полярность и поляризуемость. Но указанные взаимодействия влияют и на пространственную структуру молекул, собственно, это две стороны общей проблемы и подчас сложно определить, что первично – электронные взаимодействия определяют строение молекулы, или структура молекулы такова, что в ней могут осуществляться те или иные электронные взаимодействия. Ясно, что и то, и другое имеет место. Различные внутримолекулярные взаимодействия приводят к изменению свойств отдельных связей, составляющих молекулу. Конформационные эффекты (как принято считать) свойств связи не меняют, их влияние сказывается опосредованно, через пространственное расположение связей и групп. Таким образом, роль взаимодействия несвязанных атомов и влияние их на электрические свойства в наиболее явном виде проявляются при исследовании конформаций молекул.

Простейшим случаем является стерическое взаимодействие, существующее между двумя валентно не связанными атомами, расположенными достаточно близко друг от друга. Характерной особенностью сил отталкивания является их резкое возрастание с уменьшением межатомных расстояний. Например, стерические взаимодействия препятствуют вращению нерегулярных групп в *орто*-замещенных ароматических соединениях [3], являются причиной возникновения «1,3-аллильного напряжения» в метилениклогексанах [108] и подобных соединениях. Возникающее отталкивание атомов брома в *гош*-форме

1,2-дибромэтана [21] приводит к уменьшению полярности всей молекулы в результате компенсации симметрично расположенных моментов связей C–Br в стабилизирующейся *транс*-форме.



Таким образом, для систем, в которых происходит стерическое отталкивание объемистых групп, характерна тенденция к понижению общего молекулярного момента. Общеизвестно [9], что для *цис*-1,3-дизамещенных циклогексанов наиболее предпочтительными являются диэкваториальные (*ee*)-конформеры. Крайне неблагоприятной является диаксиальная конформация (*aa*), в которой наблюдается сильное 1,3-взаимодействие заместителей.



Изучению последнего посвящено большое количество работ, основным результатом которых является заключение о дестабилизации 1,3-параллельного расположения заместителей за счет стерических или электростатических взаимодействий (правило Шеппарда-Демпстера [70, 71]). Однако 1,3-параллельный запрет не выполняется в полной мере, и в ряде случаев в конформационном равновесии присутствуют стерически невыгодные структуры [36], стабилизированные электростатическим взаимодействием параллельно расположенных антинаправленных диполей, что приводит к общему уменьшению полярности молекул. Это наблюдается и в органических молекулах (например *n*-бутилхлорид, эфиры этиленгалоидгидринов [36] и др.), и в ФОС (например, замещенные метиленфосфиноксиды, цианозамещенные фосфиноксиды, бензоилфосфиноксиды и др. [25, 72]). Как видно,

при переходе к соединениям, содержащим полярные связи, оценка лишь стерических взаимодействий не может выявить причины устойчивости той или иной конформации. Диполь-дипольные взаимодействия, сопровождающиеся отталкиванием одинаково направленных полярных связей, как например, в молекулах α -галоид-циклогексанонов, также уменьшают общий молекулярный ДМ. В том случае, если удастся выделить устойчивый изомер, в котором одинаково направленные диполи расположены параллельно, следует ожидать непосредственного изменения свойств связей. Действительно, при введении якорной *трет*-бутильной группы в положение 4 α -галоидциклогексанонов был выделен *цис*-изомер с экваториальной C–Hlg связью, рассчитанный дипольный момент которого существенно ниже экспериментального [73]. В данном случае отклонение от аддитивности свидетельствует о взаимном влиянии полярных связей, в результате чего меняются их прежние свойства.

Для обозначения эффекта, благодаря которому электроотрицательная группа в α -положении к гетероатому пиранозного кольца занимает преимущественную аксиальную позицию, был предложен термин «аномерный эффект» [5, стр. 446]. На обширном материале показано, что аномерный эффект справедлив для чрезвычайно широкого круга соединений различного типа и проявляется всякий раз, когда в α -положении к гетероатому цикла имеется полярная группа.

Однако до настоящего времени, несмотря на обилие экспериментальных фактов и ряда расчетов высокого уровня, природа аномерного эффекта продолжает оставаться предметом дискуссии. Для его объяснения было привлечено электростатическое взаимодействие диполей, предложены, например эффекты «кроличьих ушей», «хоккейных клюшек» и «резонанс без связи» (*double bond – no bond resonance*).

Аномерный эффект не есть исключительное свойство циклических систем, он является лишь частным случаем более общего «*гош*-эффекта». *Гош*-эффект заключается в стремлении молекул приобрести конформацию, соответствующую максимальному числу *гош*-взаимодействий между соседними электронными парами и (или) полярными связями, в противоположность распространенному стереохимическому правилу большей стабильности *анти-пери*-планарной (*транс*) конформации. Данные *ab initio* расчетов свидетельствуют о том, что *гош*-эффект не является результатом стерического или элек-

тронного взаимодействия несвязанных атомов, или взаимодействия атомных диполей. Причина этого явления определяется барьером вращения, имеющего, в свою очередь, сложную природу и формирующегося, вероятно, в результате всех сил отталкивания и притяжения в молекуле.

Преимущество квантово-химических методов заключается не только в том, что они являются мощным средством интерпретации закономерностей «доквантовой» структурной химии, но и в том, что они позволяют учесть все эффекты, не вписывающиеся в рамки классической схемы. Именно такой подход позволил автору [74] более обобщенно рассмотреть причины стабильности тех или иных молекулярных конформаций 1,3,2-диоксафосфианов в рамках теории МО.

Было показано, что в соединениях с P^{III} эффект сопряжения и *гош*-эффект стабилизируют разные конформации. В соединениях с P^{IV} оба эффекта имеют одинаковый знак и способствуют реализации конформации с экваториальным расположением связей $P=Y$. В результате применения методов изоэлектрических и изоанизотропных карт [40] Аршиновой в соответствии с предсказанием Эпиотиса с соавторами обнаружено явление чрезвычайно высокой электронной лабильности в 1,3-дигетероатомных производных фосфианов с трехкоординированным фосфором, вызванное стереонаправленной миграцией электронной плотности в фосфорсодержащей группировке в зависимости от природы экзоциклического заместителя у атома фосфора. Обнаруженный эффект был классифицирован как n, σ^* гиперконъюгационное взаимодействие, усиленное α - и фельд-эффектами.

В общем случае, любые свойства молекулы определяются энергией системы. Поскольку дипольный момент (или поляризация) – есть первая производная энергии по напряженности поля, а поляризуемость – вторая производная, ясно, что проявление любых взаимодействий, ведущих к минимуму энергии, находит свое отражение в электрических свойствах молекул. Таким образом, электронные взаимодействия в молекулах всегда зависят от их пространственной структуры.

Попытка найти объяснение какому-либо экспериментальному факту приводит к тому, что любое отклонение в положении конформационного равновесия от ожидаемого рассматривается как специфическое для той или иной системы, и, таким образом, как некий «конформационный эффект». Часто подобные эффекты (например, «кроличьих ушей») являются феноменологическими, так как непонятны по

своей природе, либо для их объяснения привлекаются специальные квантово-химические механизмы. Например, орбитальный анализ бензолов и дегидросопряженных систем [36] выявил наличие специфических взаимодействий орбиталей π -связей через пространство (*through space*) и через связь (*through bond*). Взаимодействия подобного вида осуществляются и между НЭП кислорода и азота в α -аминоальдегидах и кетонах, стабилизируя *цис*-копланарную конформацию.

Следует остановиться также на конформационных эффектах, которые условно можно отнести к группе аттрактивных взаимодействий. Термином «аттрактивный эффект» [75] предложено, например, обозначать взаимодействия, ответственные за стабилизацию ротамера 1,3,5-три(*нео*-пентил)бензола, в котором все три *трет*-бутильные группы расположены по одну сторону бензольного кольца. Наличие притягивающего взаимодействия в этой молекуле не вызывает сомнений, иначе трудно объяснить наблюдаемое явление, принимая во внимание лишь объем заместителей. Аналогичная ситуация наблюдается для 1,3,5-трис-(дифенилфосфиноксидметил)бензола в растворе – все три дифенилфосфиноксидных фрагмента расположены по одну сторону от плоскости центрального бензольного кольца [76]. Полуэмпирические РМЗ расчеты свидетельствуют об энергетической предпочтительности именно этой структуры [76]. Заметим, что рассмотренные примеры не ограничивают всех возможностей проявления конформационных эффектов и внутримолекулярных электронных взаимодействий в молекулах как органических, так и элементоорганических соединений. Приведены лишь самые типичные и наиболее часто встречающиеся примеры, однако их краткий обзор со всей определенностью позволяет заключить о взаимосвязи и взаимовлиянии конформационных эффектов и электронных взаимодействий, а также об их влиянии на электрические свойства молекул. В связи с этим с непреклонностью встает вопрос об аддитивной схеме параметров полярности связей в молекулах.

5.2. Интеграция различных физических методов в решении сложных задач

Возможность и эффективность использования каждого метода в конформационном анализе определяется как особенностями самого метода (доступность, трудоемкость), так и свойствами изучаемой системы. Практически ни в одном случае невозможно определить все параметры (торсионные углы, разности энергий стабильных конформеров и барьеров вращения). Многие характеристики могут быть приняты на основании всей совокупности достоверных фактов, относящихся к пространственной структуре молекул. Принимаемые *a priori* параметры действительно должны быть твердо установлены [5].

Решение статической конформационной задачи при определенных условиях (температура, фазовое состояние, растворитель) должно включать:

- установление факта отсутствия или наличия конформационного равновесия,
- определение числа участвующих в нем конформеров, торсионных углов в них и констант конформационного равновесия.

Каждая экспериментально найденная величина позволяет установить один конформационный параметр. Сложная конформационная задача та, в которой требуется определение более одного параметра. Например, равновесие трех различных конформеров при вращении вокруг одной связи, равновесие форм с одним или более неизвестными торсионными углами, конформации молекул с двумя или более осями внутреннего вращения.

Общий принцип исследования конформаций сложных молекул – комплексное использование результатов физических измерений. Существенную роль в выборе конкретной методики анализа играет характер конформационной зависимости изучаемых свойств. Получение числа уравнений, достаточного для решения сложной конформационной задачи, может быть достигнуто различными путями. Во-первых, возможно применение различных физических и химических методов. Во-вторых, можно использовать конформационные уравнения, полученные для ряда аналогичных соединений (предполагая одинаковую конформационную структуру исследуемого фрагмента). Такие соединения называют *изоконформационными*.

Даже если различные методы дают одни и те же параметры, срав-

нение их повышает достоверность, позволяет обнаружить ошибки и выбрать наиболее точное значение.

5.2.1. Поэтапно-пофрагментный подход

Поэтапно-пофрагментный подход наиболее прост и подразумевает последовательное нахождение параметров с помощью различных методов. Результаты каждого этапа представляют самостоятельный интерес, в то же время они дополняют друг друга, и в конечном итоге совокупность полученных данных позволяет решить конформационную задачу.

Используемые методы:

- колебательная спектроскопия и электронография;
- спектроскопия и рентгеноструктурный анализ;
- ИК и ПМР спектроскопия и другие.

Широкое распространение получило поэтапное решение конформационных задач с использованием спектроскопического и аддитивного методов. Из спектральных данных получаем ответ – представлено вещество одним конформером или их смесью, затем в первом случае – неизвестная величина, выражаемая через ДМ или другое свойство, это торсионный угол, во втором – заселенность конформеров, геометрия которых задается *a priori*.

Алгоритм решения включает: первоначально рассматриваются все возможные варианты парных равновесий, затем в результате определение относительной полярности отбрасываются те варианты, которые не соответствуют полученному результату.

Можно привлекать и другие физические методы исследования.

5.2.2. Методы «взаимозависимой информации»

Комплексный подход – совместный анализ данных эксперимента разнообразных комбинаций аддитивных методов, в зависимости от условий решаемой многопараметровой структурной задачи. Получаемая информация носит качественно новый характер, не является результатом простого суммирования опытных величин и не может быть получена при помощи каждого метода в отдельности [5].

Разработаны два пути решения конкретных конформационных вопросов – аналитический и графический.

Впервые аналитический подход был применен для одновременного нахождения состава бинарной смеси и торсионного угла в несим-

метричном конформере триалкилортоформиатов, α -галогенацетонов, тетрахлор- и 1,2-дицианоэтанов методами дипольных моментов и эффекта Керра. Недостатком является необходимость решения системы n уравнений для n -компонентной системы.

Метод Экснера. Графический подход (основы заложены в работах Экснера и Еглички) представляет сопоставление вычисленных и полученных экспериментально квадратов ДМ незамещенных и *пара*-замещенных ароматических соединений. Графический подход нагляден и позволяет избежать мнимых результатов.

Возможности применения метода Экснера зависят от характера конформационной задачи – нахождения угла внутреннего вращения или положения равновесия конформеров заданной структуры; от числа осей внутреннего вращения; от положения арильных радикалов, в которые вводятся различающиеся по полярности *пара*-заместители.

Сопоставление данных нескольких методов. Метод графического анализа двух линейно-независимых электрических характеристик молекул – квадратов дипольных моментов и констант Керра – впервые предложен Верещагиным при изучении конформации тиетанола-3 [5]. Такой подход применим при исследовании молекул как с одной, так и с несколькими торсионными осями.

Преимущества метода графического анализа по сравнению аналитическим подходом проявляются при идентификации многокомпонентных смесей, содержащих ротамеры известного строения (например, рис. 5.1).

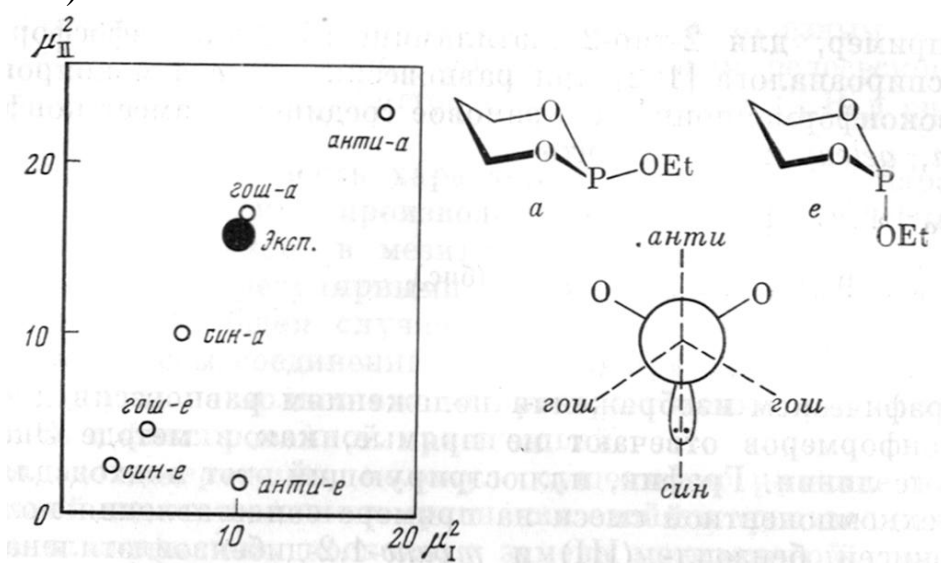


Рис. 5.1. Графический анализ полярностей 2-этоксидиокси-1,3,2-фосфоринана (I) и его спироаналога (II)

При исследовании поворотной изомерии возможно сравнение дипольных моментов или констант Керра с константами спин-спинового взаимодействия, квадратов дипольных моментов и данных релеевского рассеяния света или констант Коттона-Мутона и т.д.

Итак, приведенный материал свидетельствует, что комплексный анализ экспериментальных данных различных физических методов является мощным инструментом при решении сложных многопараметровых задач структурной химии. Доминирующая роль в комплексном анализе принадлежит совокупности электрических, электрооптических и оптических методов – дипольных моментов, эффекта Керра, релеевского рассеяния и рефракции. Высокая эффективность комбинации этих методов обусловлена их родственным характером и тесной взаимосвязью. Все они основаны, во-первых, на изучении особенностей поведения диэлектриков в электрическом поле, во-вторых, на принципе аддитивности как в смесях, так и на внутримолекулярном уровне. Кроме того, расчет теоретических дипольных моментов, констант Керра и оптических анизотропий проводится в рамках единой математической операции, и вычисления указанных экспериментальных величин базируются на общих непосредственно определяемых из опыта макроскопических характеристиках (показателях преломления n_λ , плотностях d , диэлектрических проницаемостях ϵ и т.д.) [77].

5.3. Электрические и магнитооптические методы в нефтехимии

В монографии обобщены результаты по применению электрических и магнитооптических методов в нефтехимии [78]. Впервые для контроля качества моторных топлив, наряду с традиционными интегральными (неспектроскопическими и нехроматографическими) методами рефрактометрии, денсиметрии, диэлькометрии, показано использование магнитного двулучепреломления (эффект Коттона-Мутона). Разработанный рефракто-денсиметрический метод контроля качества автомобильных бензинов может быть использован не только контролирующими организациями, но, в силу своей простоты, и непосредственно автолюбителями. Приведенные корреляционные соотношения для описания эксплуатационных свойств дизельных топлив и топлив для реактивных двигателей через их оптические характеристики (магнитооптический бензольный индекс и показатель преломления) заинтересуют специалистов химмотологических лабораторий.

Пространственно молекулярные тензоры поляризуемости и магнитной восприимчивости могут быть представлены в виде эллипсоидов. Молекулярный тензор поляризуемости и его инварианты лежат в основе интерпретации таких явлений как электрооптический эффект Керра, рэлеевское рассеяние света, магнитооптический эффект Коттона-Мутона и рефрактометрия. Развитию этого направления посвящены работы по конформационному анализу органических соединений, выполненные сотрудниками Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова под руководством проф. Верещагина А.Н.

Из перечисленных оптических методов интерес для анализа многокомпонентных смесей и светлых нефтепродуктов представляет, прежде всего, эффект Коттона-Мутона. Из соотношения для молярной константы Коттона-Мутона можно видеть, что она тем больше, чем больше произведение анизотропии поляризуемости и анизотропии магнитной восприимчивости молекулы. Среди низкомолекулярных диамагнитных органических соединений максимальными молярными константами Коттона-Мутона, благодаря ароматическому характеру электронной структуры, обладают бензол, нафталин, полициклические арены – фенантрен, антрацен, их производные и другие ароматические соединения небензоидного типа.

Совокупность двух оптических методов – магнитного двулучепреломления и рефрактометрии может быть использована для идентификации различных классов многокомпонентных природных и техногенных систем.

Удобство применения идентификационной карты заключается как в наглядности представления многокомпонентного состава, так и в аддитивности используемых оптических параметров по объемным долям v_i компонентов, что позволяет восстанавливать пропорции, в которых взяты исходные компоненты для получения исследуемого товарного продукта. Идентификационная карта может быть представлена в координатах, аддитивных по массовым долям компонентов w_i , а именно через приведенный бензольный индекс $sBIN (=BIN/d)$ и удельную рефракцию Гладстона-Даля $sRGD = (n - 1)/d$ или Лорентца-Лоренца $sRLL = (n^2 - 1)/((n^2 + 2) \cdot d)$.

Идентификационная карта может быть представлена в 3-х мерном виде, если в качестве третьей координаты использовать удельные объемы $1/d$, достаточно хорошо описывающиеся аддитивностью по массовым долям, или какое-либо иное интегральное свойство многоком-

понентной системы – диэлектрическая проницаемость ϵ , удельная константа Керра sK , поверхностное натяжение σ , постоянная Верде V (определяемая из эффекта Фарадея) и т.п. В этом случае соответствующие классы многокомпонентных смесей в 3-х мерной системе координат будут представлять собой идентификационные эллипсоиды. Эти же дополнительные характеристики многокомпонентных смесей могут быть использованы для проведения кластерного анализа, позволяющего идентифицировать многокомпонентные системы по схожести их технологии или происхождения, и для описания траекторий химических процессов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Значение физических методов исследования в химии, в том числе электрических, электрооптических и магнитооптических переоценить невозможно: развитие современной химии немыслимо без активного использования широкого спектра физических методов.

Так, электрический дипольный момент молекулы является важной характеристикой химического соединения – он дает представление о распределении зарядов и электронной плотности. На основе экспериментальных полярностей и принципа векторной аддитивности дипольных моментов связей возможно определение симметрии и некоторых структурных параметров молекул. Методы изучения дипольных моментов сыграли значительную роль в развитии учения о внутреннем вращении, поворотной изомерии и конформациях молекул. Особо следует отметить роль дипольных моментов в развитии учения о химической связи, электроноакцепторных и электронодонорных характеристиках атомов и групп, индуктивном эффекте и эффекте сопряжения, внутри- и межмолекулярных взаимодействиях, в развитии теории комплексных соединений и т. д. Представления о диполь-дипольных взаимодействиях, обуславливающих сольватацию молекул и энергию активации, активно используются в теории реакционной способности.

В настоящее время особое значение приобрело использование комплекса различных физических методов, являющегося мощным инструментом при решении сложных многопараметровых задач структурной органической и элементоорганической химии. Доминирующая роль в комплексном анализе принадлежит совокупности аддитивных методов – электрических, электрооптических и оптических – дипольных моментов, эффекта Керра, эффекта Коттона-Мутона, с привлечением методов колебательной, ЯМР, УФ и фотоэлектронной спектроскопии, газовой электронографии, масс-спектрометрии.

Несомненно, дальнейшее развитие электро- и магнитооптических методов исследования будет способствовать углублению фундаментального знания о природе химической связи и механизмах химических реакций. Развитие исследований в этом направлении способно дать ценную информацию как для теоретической, так и для экспериментальной химии.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Методы определения дипольных моментов.
2. Дипольный момент. Векторно-аддитивная схема вычисления.
3. Методы Дебая.
4. Явление Фарадея.
5. Эффект Зеемана.
6. Эффект Керра. Константы Керра.
7. Поляризуемость молекул, эллипсоид поляризуемости.
8. Метод релеевского рассеяния света.
9. Магнитный круговой дихроизм и дисперсия магнитного оптического вращения.
10. Понятия и принципы конформационного анализа.
11. Конформационные силы.
12. Конформационные эффекты.
13. Влияние внешних условий на конформации молекул.
14. Дифракционные методы в конформационном анализе.
15. Аддитивные методы
16. Спектроскопические методы
17. Принципы решения сложных конформационных задач.
18. Методы квантовой химии в конформационном анализе.
19. Совместное определение пространственного и электронного строения молекул.
20. Перспективы развития электрических, электро- и магнитооптических методов исследования

ЛИТЕРАТУРА

1. Пентин Ю. А. Физические методы исследования в химии. / Ю.А. Пентин, Л.В. Вилков. – М.: Мир, ООО «Издательство АСТ», 2003. – 682 с.
2. Осипов О.А. Справочник по дипольным моментам / О.А. Осипов, В.И. Минкин, А.Д. Гарновский. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая Школа, 1971. – 414 с.
3. Минкин, В.И. Дипольные моменты в органической химии / В.И. Минкин, О.А. Осипов, Ю.А. Жданов. – Л.: Химия, 1968. – 248 с.
4. Верещагин А.Н. Поляризуемость молекул. – М.: Наука, 1980. – 177 с.
5. Верещагин А.Н. Конформационный анализ углеводов и их производных. / А.Н. Верещагин, В.Е. Катаев, А.А. Бредихин, А.П. Тимошева, Г.А. Ковыляева, Э.Х. Казакова. – М: Наука, 1990. – 296 с.
6. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. М.: ВИНТИ, 1983. Т. 3, полутом 2. 404 с.
7. Соколов В.И. Введение в теоретическую стереохимию. – М.: Наука, 1979. – 243 с.
8. Зефилов Н.С. // ЖВХО. – 1977. – Т. 22, № 3. – С. 261-274.
9. Илиел Э. Конформационный анализ / Э. Илиел, Н. Аллинжер, С. Энжиал, Г. Моррисон. – М.: Мир, 1969. – 592 с.
10. Шевченко С.М. Молекула в пространстве. – Л.: Химия, 1986. – 145 с.
11. Потапов В.М. Стереохимия. – М.: Химия, 1976. – 695 с.
12. Ногради М. Стереохимия: пер. с англ. В.А. Никанорова. – М.: Мир, 1984. – 391 с.
13. Nanack M. Conformational theory. – N.Y., L.: Acad. Press, 1965. – 382 p.
14. Флори П. Статистическая механика цепных молекул: пер. с англ. под ред. М.В. Волькенштейна. – М.: Мир, 1971. – 440 с.
15. Буркет У., Эллингджер Н. Молекулярная механика: пер. с англ. В.С. Мاستрюкова. / У. Буркет, Н. Эллингджер. – М.: Мир, 1986. – 364 с.
16. Волькенштейн М.В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. – М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959. – 466 с.

17. Зефирова Н.С., Самошин В.В., Святкин В.А., Мурсакулов И.Г. // Журн. орг. химии. – 1987. – Т. 23, № 4. – С. 704-713.
18. Химический энциклопедический словарь. М.: Сов. Энциклопедия, 1983. – 792 с.
19. Абрахам Р.Дж., Бретшнайдер Е. Внутреннее вращение молекул: под ред. В.Дж. Орвилл-Томаса; пер. с англ. Ю.А. Пентина. – М.: Мир, 1977. – С. 405-490.
20. Самошин В.В. Конформационные превращения органических молекул в растворах / В.В. Самошин, Н.С. Зефирова // ЖВХО. – 1984. – Т. 29, № 5. – С. 40-50.
21. Верещагин А.Н., Вульфсон С.Г. Методы определения конформаций сложных молекул / В сб. «Конформационный анализ элементоорганических соединений» (Под ред. А.Н.Пудовика). – М.: Наука, 1983. – С. 6-46.
22. Аршинова Р.П. Эффект Керра и структура фосфорорганических соединений / Р.П. Аршинова // Успехи химии. – 1977. – Т. 46. – Вып. 9. – С. 1544-1577.
23. Ишмаева Э.А. Полярность и структура ненасыщенных производных четырехкоординированного фосфора / Э.А. Ишмаева // Успехи химии. – 1978. – Т. 47. – Вып. 9. – С. 1678-1695.
24. Наумов В.А. Молекулярное строение фосфорорганических соединений / В сб. «Конформационный анализ элементоорганических соединений» (Под ред. А.Н.Пудовика). – М.: Наука, 1983. – С. 47-85.
25. Ишмаева Э.А. Конформации фосфорорганических соединений / В сб. «Конформационный анализ элементоорганических соединений» (Под ред. А.Н.Пудовика). – М.: Наука, 1983. – С. 86-118.
26. Ерастов О.А., Никонов Г.Н. Пространственное строение гетероциклов с фрагментом N(P)–C–X (X = N, O, S) / В сб. «Конформационный анализ элементоорганических соединений» (Под ред. А.Н.Пудовика). – М.: Наука, 1983. – С. 124-154.
27. Халитов Ф.Г. Заторможенное вращение в ациклических производных мышьяка / В сб. «Конформационный анализ элементоорганических соединений» (Под ред. А.Н.Пудовика). – М.: Наука, 1983. – С. 181-200.
28. Ремизов А.Б., Бутенко Г.Г. Внутреннее вращение и конформации молекул сераорганических соединений / В сб. «Конформацион-

- ный анализ элементоорганических соединений» (Под ред. А.Н.Пудовика). – М.: Наука, 1983. – С. 228-261.
29. Аршинова Р.П. Внутримолекулярные электронные взаимодействия в соединениях фосфора в свете новейших структурных достижений // Успехи химии. – 1984. – Т. 53. – Вып. 4. – С. 595-624.
 30. Раевский О.А., Игнатъева Т.И. Конформационный анализ фосфорильных соединений со связями фосфор - углерод // Успехи химии. – 1983. – Т. 52. – Вып. 12. – С. 1993-2018.
 31. Чмутова Г.А. Электронная и пространственная структура некоторых ароматических производных элементов VI группы / В сб. «Строение и реакционная способность органических соединений» (Под ред. Б.А.Арбузова). – М.: Наука, 1978. – С. 227-258.
 32. Бокий Н.Г., Стручков Ю.Т., Калинин А.Е., Андрианов В.Г., Сальникова Т.Н. Структурная химия производных непереходных элементов. Часть II. Структурная химия органических соединений фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута // Кристаллохимия (Итоги науки и техники). – 1977. – Т. 12. – № 1. – С. 56-168.
 33. Чернега А.Н., Антипин М.Ю., Стручков Ю.Т. Молекулярная структура соединений двухкоординированного фосфора // Журн. структ. химии. – 1988. – № 2. – С. 122-163.
 34. Наумов В.А. Молекулярные структуры фосфорорганических соединений. / В.А.Наумов, Л.В. Вилков. – М.: Наука, 1986. – 319 с.
 35. Ишмаева Э.А. Квантовохимическое исследование строения цианофосфинов и их окисей / Э.А. Ишмаева, В.Е. Катаев, Я.А. Верещагина, Г.Р. Фаттахова, З.Г. Бажанова, А.В. Катаев // Журн. общ. химии. – 2003. – Т.73. – Вып. 6. – С. 939-947.
 36. Верещагина Я.А. Электронные взаимодействия и конформационный анализ фосфорорганических соединений. / Я.А. Верещагина, Э.А. Ишмаева. – Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2006. – 128 с.
 37. Осипов О.А. Полярные свойства координационных соединений и растворов. – Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского университета, 1963. – 69 с.
 38. Осипов О.А. Дипольные моменты в химии комплексных соединений. / О.А.Осипов, А.Д.Гарновский, В.И.Минкин и др. – Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского университета, 1976. – 223 с.
 39. Aroney M.J., Le Fevre R.J.W., Saxby J.D. // Austral. J. Chem. – 1965.

– Vol. 18. – № 3. – P. 253-259.

40. Аршинова Р.П. Конформационный анализ и электронные взаимодействия в гетероциклических системах с трех- и четырехкоординированным фосфором: Дис. ... док. хим. наук / Казанский государственный университет. – Казань, 1979. – 358 с.
41. Гурьянова Е.Н. Донорно-акцепторная связь. / Е.Н. Гурьянова, И.П. Гольдштейн, И.П. Ромм. – М.: Химия, 1973. – 397 с.
42. Fu H.C., Paarras T., Weidmann H., Zimmerman H.K. // Ann. – 1961. – B. 641. – № 3. – S. 116-120.
43. Pagh I.M., Stokes R.H. // Austral. J. Chem. – 1963. – Vol. 16. – № 2. – P. 204-210.
44. Лукевиц Э.Я., Соломенникова И.И., Зелчан Г.И., Янковска И.С., Мажейка И.Б., Лиепиньш Э.Э. // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. – 1975. – № 4. – С. 483-487.
45. Mattes R., Fenske D., Tebbe K.-F. // Chem. Ber. – 1972. – B. 105. – № 6. – S. 2089-2094.
46. Follner H. Die. // Monatsh. Chem. – 1973. – B. 104. – № 2. – S. 477-484.
47. Bonzcek M., Follner H. // Monatsh. Chem. – 1976. – B. 107. – № 1. – S. 283-288.
48. Voronkov M.G. // Pure Appl. Chem. – 1966. – Vol. 13. – № 1. – P. 35-59.
49. Воронков М.Г., Дьяков В.М. Силатраны. / М.Г. Воронков, В.М. Дьяков. – Новосибирск: Наука, 1978. – 208 с.
50. Ишмаева Э.А. Дипольные моменты силатранов и влияние на них заместителей / Э.А. Ишмаева, О.А. Самарина, В.М. Дьяков, М.Г. Воронков, А.Н. Пудовик // Докл. АН СССР. – 1975. – Т. 222. – № 4. – С. 878-878.
51. Милов А.А., Миняев Р.М., Минкин В.И. Гипервалентная внутримолекулярная координация $X \leftarrow N$ ($X = C, Si, Ge$) в атранах: теоретическое исследование методом квантовой химии // Журн. орг. химии. – 2003. – Т.39. – Вып. 3. – С. 372-379.
52. Минкин, В.И. Внутримолекулярная координация $Y \leftarrow O$ ($Y=N, P, As, Sb$ и Bi) в органических соединениях с пниктогеновыми центрами: теоретическое исследование неэмпирическими квантово-химическими методами / В.И. Минкин, Р.М. Миняев, А.А. Милов, Т.Н. Грибанова // Изв. РАН. Сер. хим. - 2001. - № 11. - С.

- 1938-1954.
53. Clardy J.C. Unusual phosphorus basicity of $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ and the molecular structure of $\text{H}_3\text{BP}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ / J.C. Clardy, D.S. Milbrath, J.G. Verkade // *Inorg. Chem.* – 1977. – Vol. 16. – № 8. – P. 2135-2137.
 54. Milbrath D.S. Bicyclic and tricyclic phosphatranes. Conditions for transannular $\text{P} \leftarrow \text{N}$ bonding in a new class of phosphorus cage compounds / D.S. Milbrath, J.G. Verkade // *J. Am. Chem. Soc.* – 1977. – Vol. 99. – № 20. P. – 6607-6613.
 55. Aken D. Protonation as a driving force for pentacoordination of phosphorus / D. Aken, A.M.C.F. Castelijns, J.G. Verkade, H.M. Buck // *Rec. Trav. Chim.* – 1979. – Vol. 98. – № 1. – P. 12-13.
 56. Зябликова Т.А. Строение 1,3,2,6-диоксасилафосфоцинов в растворе. Экспериментальное и теоретическое исследование / Т.А. Зябликова, Э.А. Ишмаева, И.А. Кушниковский, Н.М. Кудяков, И.И. Пацановский, И.К. Кушниковская, Я.А. Верещагина, А.В. Ильясов, М.Г. Воронков // *Журн. общ. химии.* – 1999. – Т. 69. – Вып. 7. – С. 1164-1170.
 57. Зябликова Т.А. Конформационный анализ 2-сила- и 2-фосфа-1,3-диокса-6-азациклооктанов / Т.А. Зябликова, Э.А. Ишмаева, В.Е. Катаев, Я.А. Верещагина, З.Г. Бажанова, А.В. Ильясов, С.А. Терентьева, М.А. Пудовик // *Журн. общ. химии.* – 2004. – Т. 74. – Вып. 8. – С. 1266-1272.
 58. Верещагин А.Н. Дипольная индукция и свойства молекул / В сб. «Строение и реакционная способность органических соединений» (Под ред. Б.А.Арбузова). – М.: Наука, 1978. – С. 7-42.
 59. Верещагин А.Н. Индуктивный эффект. – М.: Наука, 1987. – 325 с.
 60. Верещагин А.Н. Индуктивный эффект. Константы заместителей для корреляционного анализа. – М.: Наука, 1988. – 110 с.
 61. Arbuzov B.A., Anonimova I.V., Vulfson S.G., Yuldasheva L.K., Chadaeva N.A., Vereshchagin A.N. // *Phosphorus.* – 1974. – Vol. 5. – № 1. – P. 17-20.
 62. Пацановский И.И. Соединения фосфора низкой координации. Полярность, поляризуемость и особенности строения / И.И. Пацановский, Э.А. Ишмаева // *Журн. общ. химии.* – 1993. – Т. 63. – Вып. 11. – С. 2552-2568.
 63. Ишмаева Э.А. Справочник по дипольным моментам фосфорор-

- ганических соединений. / Э.А. Ишмаева, А.П. Тимошева, Н.В. Тимошева, Я.А. Верещагина. – Казань: Изд-во Казанского университета, 1998. – 120 с.
64. Ишмаева Э.А. Фосфаалкины – соединения однокоординированного фосфора / Э.А. Ишмаева, И.И. Пацановский // Успехи химии. – 1985. – Т. 54. – Вып. 3. – С. 418-428.
 65. Промыслов В.В., Шорыгин П.П. // Изв. АН. Сер. хим. – 1996. – № 7. – С. 1648-1652.
 66. Фешин В.П., Коньшин М.Ю. // Журн. общ. химии. – 1994. – Т. 64. – Вып. 1. – С. 125-127.
 67. Фешин В.П., Коньшин М.Ю. // Изв. АН. Сер. хим. – 1995. – № 12. – С. 2369-2371.
 68. Фешин В.П., Фешина Е.В., Жижина Л.И. // Журн. общ. химии. – 2006. – Т. 76. – Вып. 5. – С. 770-775.
 69. Фешин В.П., Фешина Е.В., Жижина Л.И. // Журн. общ. химии. – 2006. – Т. 76. – Вып. 5. – С. 776-779.
 70. Dempster A.B., Price K., Sheppard N. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. – 1968. – № 22. – P. 1457-1458.
 71. Dempster A.B., Price K., Sheppard N. // Spectrochim. Acta. - 1969. – Vol. 25A. – № 8. – P. 1381-1392.
 72. Верещагина Я.А. Теоретический конформационный анализ фосфорорганических соединений / Я.А. Верещагина, Э.А. Ишмаева, В.В. Зверев // Успехи химии. – 2005. – Т. 74. – Вып. 4. – С. 323-343.
 73. Allinger N.L., Allinger J., Le Bel N.A. // J. Amer. Chem. Soc. – 1960. – Vol. 82. – № 11. – P. 2926-2927.
 74. Аршинова Р.П. Пространственная структура гетероциклов, содержащих элементы VB группы (P, As, Sb) / В кн. «Строение и реакционная способность органических соединений» (Под ред. Б.А.Арбузова). – М.: Наука, 1978. – С. 66-106.
 75. Carter R.E., Nilson B., Olson K. // J. Amer. Chem. Soc. – 1975. – Vol. 97. – № 21. – P. 6155-6159.
 76. Верещагина Я.А. Конформационный анализ некоторых полифункциональных органических и фосфорорганических соединений: Дис. ...док. хим. наук / Казанский государственный университет. – Казань, 2005. – 240 с.

77. Ишмаева Э.А. Электрические, электро- и магнетооптические методы в конформационном анализе органических и элементоорганических соединений / Э.А. Ишмаева, А.П. Тимошева // Журн. общ. химии. - 1998. - Т. 68, вып. 11. - С. 1763-1779.
78. Николаев В.Ф. Экспресс-методы тестирования композиционных продуктов нефтепромышленной химии и моторных топлив: монография / В.Ф. Николаев – Казань: Изд-во Казан. нац. исслед. техн. ун-та, 2012. – 125 с.

ИНТЕРНЕТ-РЕСУРСЫ

1. Портал для химиков – <http://www.chemport.ru>.
2. Scirus - for scientific information – <http://www.scirus.com>
3. SpringerLink - Electronic journals, protocols and books – <http://www.springerlink.com>
4. Электронная библиотека – <http://www.rushim.ru>
5. Научная электронная библиотека, система РИНЦ – <http://elibrary.ru>
6. Электронная библиотека ГПНТБ России – <http://ellib.gpntb.ru>
7. Национальный электронно-информационный консорциум НЭИ-КОН – <http://neicon.ru>
8. *Google Scholar* – Поисковая система по научной литературе (включает статьи крупных научных издательств, архивы препринтов, публикации на сайтах университетов, научных обществ и других научных организаций).
9. Каталог бесплатных полнотекстовых журналов – <http://abc-chemistry.org/ru/>
10. Электронно-библиотечная система издательства «Лань» – <http://e.lanbook.com/>
11. Электронная библиотечная система «Znanium.com» – <http://znanium.com/>

Учебное издание

Верещагина Яна Александровна

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, ЭЛЕКТРО- И МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Научный редактор

Б.Н. Соломонов

Компьютерная верстка

Я.А. Верещагина